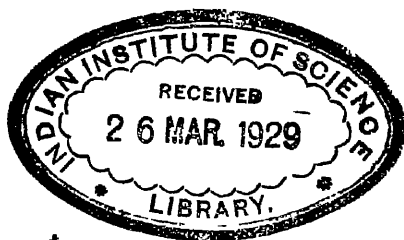
RECUEIL DES CONFÉRENCES-RAPPORTS
DE DOCUMENTATION
SUR LA PHYSIQUE
Vol 15

J. ERRERA
Professeur de Chimie physique à l'Université de Bruxelles

POLARISATION DIÉLECTRIQUE

RÉFRACTION DES RADIATIONS DEPUIS LES RAYONS X JUSQU'AUX ONDES HERTZIENNES



LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE
49, Boulevard Saint-Michel, PARIS (Ve)

1928


INDIAN INSTITUTE OF SCIENCE
4586
LIBRARY
BANGALORE.

CHAPITRE PREMIER

INTRODUCTION

L'étude de la réfraction forme un chapitre de l'exposé des connaissances des rapports de l'onde électromagnétique et de la matière Nous nous proposons dans cette introduction d'en donner une vue d'ensemble.

Nous rappellerons d'abord quelques notions sur l'onde électromagnétique et sur la structure de la matière (1)

A) **Ondes électromagnétiques.** — Une onde électromagnétique plane est essentiellement produite par un courant électrique de déplacement, tel qu'il a été défini par Maxwell, variant périodiquement en fonction du temps Elle correspond à la production de champs oscillants, l'un électrique, l'autre magnétique, perpendiculaires entre eux et perpendiculaires tous deux à la direction de propagation de l'onde.

On schématise une radiation monochromatique en dessinant une ligne sinusoïdale On peut la caractériser de deux points de vue si l'observateur reste immobile en un point fixe, l'onde sera définie pour lui, en fonction du temps, par sa période (T), c'est-à-dire par le temps compris entre le passage de deux points de l'onde ayant même élongation C'est le cas du champ uniforme alternatif proprement dit Si l'observateur par contre observe l'onde à un moment, à un temps fixe, celle-ci sera caractérisée pour lui en fonction du chemin parcouru, par sa longueur d'onde (λ) qui est la distance qui sépare les deux points ayant même élongation

L'équation

$$\lambda = v\mathrm{T} \tag{1}$$

donne la longueur d'onde en fonction de v, la vitesse de phase de l'onde et de T, la période (2), λ varie avec le milieu dans lequel l'onde se propage,

(1) Cf M Courtines, *Où en est la Physique ?* Gauthier-Villars, Paris, 1927 W. Gerlach, *Wissenschaftliche Forschungsberichte*, Bd. VII Materie, Elektrizität, Énergie, Steinkopff, Dresde, 1926

(2) Nous définissons, p 43, les différentes espèces de vitesses d'une o. é.

car, comme nous le verrons dans la suite de l'exposé, la vitesse de l'onde est différente suivant le milieu La fréquence de l'onde ν ou encore le nombre de périodes par seconde vaut

$$\nu = \frac{v}{\lambda} \tag{2}$$

La fréquence est une constante caractéristique de l'onde électromagnétique monochromatique ; quel que soit le milieu traversé, elle reste la même.

Dans le vide, la vitesse de propagation d'une onde électromagnétique est d'environ 300 000 kilomètres par seconde (1), quelle que soit sa fréquence.

On classe les ondes électromagnétiques d'après leur fréquence ou encore d'après leur longueur d'onde λ_0 dans le vide Nous présentons, sous forme de tableau, les domaines principaux, dont nous indiquons les limites approchées :

TABLEAU I

	ν		λ_0	
Domaine hertzien............	0.......	5.10^{10}	∞.. .	6 m/m
— infra-rouge....... .	5.10^{10}....	4.10^{14}	6 m/m......	0.8 μ
— visible.............	4.10^{14}...	8.10^{14}	0.8 μ . ..	0.4 μ
— ultra-violet.........	8.10^{14}....	1.10^{16}	0.4 μ.....	0.01 μ
— des rayons X, γ, etc.	$> 1.10^{16}$		$< 0.01\ \mu$	

Les fréquences de l'onde électromagnétique varient donc d'une manière continue entre des limites extrêmement éloignées, c'est ce qui explique qu'elle est un instrument d'investigation aussi riche que délicat pour l'étude de la constitution de la matière

La théorie classique ondulatoire s'occupe de la question de la propagation des ondes électromagnétiques Cette théorie est basée sur le principe d'Huygens, qui s'énonce de la manière suivante : « On peut remplacer au point de vue de son effet sur un point extérieur, une source lumineuse intérieure à une surface fermée S, par des sources situées sur S » On substitue donc à la source lumineuse elle-même une surface d'onde, entretenue dans l'état de mouvement qu'elle recevait préalablement de cette source, et dont chaque élément de surface est un centre d'ébranlement animé du mouvement même que possède cet élément

B) **Structure de la matière** — 1° CONSTITUTION DE L'ATOME — Les 92 éléments constitutifs que nous connaissons sont caractérisés

(1) V. page 64.

chacun par leur nombre atomique Z, leur poids atomique P, et leur poids moléculaire M qui peut être égal, ou être un multiple du poids atomique. Une moléculegramme, c'est-à-dire un nombre de grammes égal au poids moléculaire contient un nombre d'atomes $N = 6\ 07.10^{23}$, le diamètre de chacun des atomes étant de l'ordre de 10^{-8} cm. Pour arriver à la notion du nombre atomique Z, nous devons étudier les atomes eux-mêmes.

On est d'accord pour admettre qu'ils sont formés de deux constituants électriques : l'électron ou grain élémentaire d'électricité négative et le proton ou grain d'électricité positive; leurs charges, égales et de signe contraire, sont de $1\ 591.10^{-19}$ coulombs; le diamètre de l'électron est de 10^{-13} cm, sa masse au repos $0\ 899.10^{-27}$ gr ; le diamètre du proton est 1840 fois plus petit, sa masse 1840 fois plus grande que celle de l'électron. Quelle idée peut-on se faire de la structure de l'atome ? Dans chaque atome on distingue . 1° un noyau central dont le diamètre est de l'ordre de 10^{-12} cm formé par des électrons et des protons (toujours plus de protons que d'électrons) · la charge positive du noyau est différente pour les atomes des 92 éléments et égale pour chacun d'eux à Z fois la charge élémentaire, Z étant le nombre atomique Autour du noyau central se meuvent des électrons dont le nombre, variable d'un élément à l'autre, est aussi égal à Z ; la charge résultante de l'atome est donc nulle.

2° ATOMES, MOLÉCULES ET MILIEUX DIVISÉS. — Considérons maintenant la matière à des températures différentes On admet actuellement qu'aux très hautes températures, dans certaines étoiles par exemple, les éléments sont à l'état d'atomes ionisés ; l'ionisation, peut devenir complète, de sorte qu'il ne reste que les noyaux atomiques, la matière ayant alors une très forte densité A mesure que la température s'abaisse, l'atome passe par divers états intermédiaires d'ionisation depuis l'état d'ionisation totale jusqu'à celui où les éléments sont à l'état d'atomes isolés, gazeux et non ionisés Aux températures moins élevées lorsque la matière est à l'état gazeux ou liquide, les atomes peuvent encore rester isolés ou se réunir avec les atomes d'un même élément ou d'éléments différents pour former des molécules électriquement neutres Pour expliquer la formation de ces molécules, dont le diamètre varie de quelques dixièmes de $m\ \mu$ à quelques $m\ \mu$, on suppose qu'il y a échange d'électrons d'un atome à l'autre. Nous distinguerons dans ce travail deux sortes de molécules neutres, non ionisées (1) . les molécules polaires et les molécules non polaires. Les molé-

(1) Dans cette classification, comme dans celles qui suivent, il ne faut pas perdre de vue qu'il existe entre les types extrêmes, bien définis et différents, une infinité de types intermédiaires formant une liaison continue

cules polaires ont un moment électrique permanent, les barycentres des charges positives et négatives dans la molécule ne coïncident pas (comme dans HCl), dans les molécules non polaires, les barycentres des charges coïncident (comme dans CH^4) Les molécules peuvent elles-mêmes s'associer pour former des ensembles plus complexes. Aux températures encore plus basses, la matière est soit à l'état amorphe, soit, ce qui semble le cas général, à l'état solide cristallin. Si la matière est à l'état solide cristallin, nous distinguons encore (suivant l'arrangement des éléments constitutifs dans le réseau) entre le réseau atomique (comme dans NaCl) et le réseau moléculaire (comme dans HCl)

Dans ce qui précède, nous avons considéré la matière comme formée d'un seul élément d'abord, d'un seul composé chimique ensuite Si nous compliquons les choses, nous devons envisager plusieurs éléments en présence et alors nous attribuerons à certains d'entre eux le rôle de solvant, de milieu de division, à d'autres celui de corps dissous, de corps divisés. Suivant la grosseur, le diamètre des particules du corps divisé nous distinguerons : les solutions vraies où le corps dissous est à l'état moléculaire (molécules, atomes ou ions) ; les solutions colloïdales où le diamètre des particules est compris entre quelques $m\mu$ et quelques centaines de $m\mu$, les suspensions grossières lorsque les particules ont un diamètre supérieur à quelques centaines de $m\mu$. Lorsqu'un milieu est à l'état de division moléculaire il n'y a qu'une seule phase et les conditions physiques déterminent s'il est solide, liquide ou gazeux. Dans les deux autres états de division, le solvant et la partie divisée peuvent être à l'état liquide, solide ou gazeux, d'où 8 combinaisons possibles (1),

3° MOUVEMENT DES ÉLÉMENTS CONSTITUTIFS. — L'expérience prouve que *tous les éléments constitutifs de la matière sont en mouvement.*

a) *Molécules* — Désignons par molécules les particules indépendantes, qu'elles soient des combinaisons d'atomes ou des portions d'atomes. Pour étudier leurs mouvements nous les considérons d'abord comme rigides. Le mouvement le plus général des molécules est une succession de translations désordonnées, le mouvement brownien thermique. Le calcul des probabilités s'applique avec succès à ce genre de problèmes et la théorie cinétique des gaz a réussi à rendre compte des faits observés dans le cas des gaz parfaits où la distance des atomes est très grande par rapport à leurs dimensions On sait que l'énergie totale d'un édifice constitutif est égale à la somme de son énergie potentielle, et de son énergie cinétique qui est fonction de la masse et de la vitesse

1) Cf Wo. Ostwald, *Die Welt der Vernachlässigten Dimensionen*, Steinkopff, Dresde, 1927.

En plus des mouvements de translation, les molécules ont des mouvements de rotation ;

b) *Atomes, ions.* — Commençons par les considérer comme rigides dans une molécule, qui, elle, maintenant est supposée déformable Les atomes ont des mouvements de vibration dans la molécule et ces mouvements peuvent être modifiés légèrement sous l'influence des rotations de la molécule ,

c) *Electrons.* — On admet que les électrons sont animés, en dehors de mouvements de rotation sur eux-mêmes, de mouvements stationnaires autour du noyau

La théorie des quanta admet que les trois types de mouvements ci-dessus sont quantifiés. On entend par là que les énergies totales de ces mouvements sont susceptibles de passer seulement par une série infinie *discontinue* des valeurs appelées niveaux d'énergie, définissant les états stationnaires du système Il s'ensuit que les états intermédiaires ne sont pas possibles : dès que le système s'écarte d'un des niveaux stationnaires il doit, dans un laps de temps très court, retomber dans un autre état stationnaire Ces différents niveaux quantiques ont une stabilité encore inexpliquée

Pour une molécule, il existe un triple système de ces niveaux d'énergie correspondant respectivement aux mouvements de rotation des molécules rigides, de vibration des atomes dans la molécule et finalement des électrons. Quand il y a passage d'un niveau d'énergie à un autre, il peut y avoir émission ou absorption d'une onde électromagnétique dont la fréquence est égale à la différence des niveaux d'énergie divisés par une constante Celle-ci est la constante universelle h de Planck ; elle a les dimensions d'une action ($6\,55 . 10^{-17}$ erg sec)

Nous appellerons de telles fréquences, les fréquences propres du système (1), et nous distinguons les trois groupes des fréquences propres ν_m, ν_A, ν_E correspondant aux mouvements des molécules, des atomes et des électrons.

L'étude expérimentale des spectres d'absorption permet de déterminer les différentes fréquences propres des divers éléments constitutifs. Si nous considérons un milieu à l'état de vapeur diluée, lorsque les actions mutuelles des éléments constitutifs les uns sur les autres sont négligeables, les spectres d'absorption présentent trois grands domaines caractéristiques qui s'étendent : le premier dans l'infrarouge lointain où règnent les ν_m (λ compris

(1) Cf. . W. Pauli, *Handbuch der Physik*, t XXIII, p. 86, 1926, Springer, Berlin En effet, la « théorie classique » sur laquelle nous nous basons dans la suite de cet exposé considère, en concordance avec les faits expérimentaux, que les fréquences d'absorption et celles correspondant à la dispersion anomale, sont les mêmes, et en outre identiques aux fréquences propres des éléments constitutifs. Voir aussi p. 24.

entre 500 et 75 μ environ) ; le second dans l'infrarouge proche où l'on trouve les ν_m et les ν_A (λ compris entre 75 et 1 μ env.) ; le troisième dans le domaine compris entre l'infrarouge et l'ultra-violet extrême où se trouvent des ν_E, des ν_A et des ν_m. Dans les deux premiers domaines, les mouvements de rotation des molécules sont représentés, dans l'infrarouge lointain par une série de raies, et dans l'infrarouge proche, par les modifications apportées aux spectres de vibrations des atomes, chacune des bandes de l'infrarouge proche représente un mouvement de vibration et chacune des raies dont elle est formée représente des modifications apportées à ce mouvement de vibration par le mouvement de rotation des molécules.

Le troisième domaine présente (1), depuis l'infrarouge jusqu'à l'ultra-violet extrême une série de régions d'absorption. Chacune de celles-ci correspond à un état d'activation électronique différent (ν_E) Les régions les plus proches de l'infrarouge, où les rayons produisent seulement une activation de la molécule sans déformation notable, se décomposent en bandes très fines distribuées en séries correspondant aux mouvements quantifiés de vibration des atomes (ν_A), chaque bande se décomposant en suites de raies fines correspondant aux mouvements quantifiés de rotation des molécules (ν_m). A mesure que l'on se rapproche de l'ultra-violet, la structure des régions se simplifie ; les rayons des régions suivant immédiatement ces premières provoquent une dislocation de la molécule, les distances entre les atomes étant augmentées · la molécule est amenée à un nouvel état appelé de « prédissociation », pour les rayons de ces régions, les vibrations sont encore quantifiées, les rotations ne le sont plus. Enfin, pour les régions les plus proches de l'ultra-violet, la molécule est dissociée, les vibrations et les rotations ne sont plus quantifiées . les produits de cette dissociation sont soit des atomes ou groupes d'atomes neutres, soit des atomes activés, soit des atomes ou molécules ionisés

Dans les liquides et les solides, les molécules sont rapprochées, il y a des couplages qui font que l'on ne peut plus négliger les actions mutuelles. Ces couplages ont pour conséquence de masquer la structure fine que nous venons de décrire et de simplifier les spectres. Ainsi, dans l'infrarouge lointain, déjà pour les liquides, la zone d'absorption correspondant aux modifications des mouvements de rotation des dipoles permanents sera continue, la structure fine du spectre infrarouge proche ne sera plus visible et le spectre continu ultra-violet apparaîtra presque sans transition

C) **Rapports entre l'onde électromagnétique et la matière** — Après avoir rappelé quelques notions sur l'onde électromagnétique et la matière,

(1) Cf Victor Henri, *Structure des molécules*, *Hermann*, Paris, 1925.

voyons leurs *rapports* et situons la réfraction Ces rapports peuvent être étudiés à deux points de vue correspondant au fait que la matière

1° reçoit des ondes électromagnétique ;

2° émet des ondes électromagnétiques

C'est le premier point de vue qui nous intéresse. Suivant la fréquence de l'onde et le milieu envisagé, il peut se passer une foule de phémonènes que nous pouvons ramener à deux effets différents avec les cas habituels de transition ;

a) L'onde traverse la matière ;

b) L'onde ne traverse pas la matière (1).

a) Si l'onde traverse, elle est toujours réfractée et la réfraction peut être simple ou double , l'onde peut aussi en même temps être polarisée ou diffractée par la matière (2) ;

b) Si l'onde ne traverse pas, deux cas sont possibles : elle est réfléchie ou elle est absorbée et, dans ce dernier cas, nous devons envisager deux groupes de phénomènes ·

Dans l'un il y a conservation des édifices constitutifs de la matière (atomes, molécules) , l'énergie lumineuse est transformée en chaleur ; ou bien l'on observe des phénomènes photo-électriques, de fluorescence ou de phosphorescence Dans l'autre il y a destruction des édifices constitutifs ou même seulement dissociation ou prédissociation, et alors c'est tout l'ensemble des phénomènes rattachés à la photochimie qui se produisent (3).

Nous nous occuperons dans notre exposé du cas où un milieu matériel homogène reçoit une onde qui le traverse et nous n'envisagerons que la réfraction simple Nous ne traiterons ni l'optique des corps en mouvement, ni les phénomènes de diffusion et de diffraction

(1) Lorsque nous disons que l'onde ne traverse pas, c'est du point de vue macroscopique , microscopiquement elle pénètre toujours

(2) Voir par exemple R. de Mallemann La propagation de la lumière, *Revue générale des Sciences*, t. XXXVIII, p 453, 1927

(3) Voir l'exposé de Victor Henri et Wurmser, *Journ de Phys* , t. VIII, p 289, 1927.

CHAPITRE II

ÉTUDE GÉNÉRALE DE LA RÉFRACTION

A) **Définitions de l'indice de réfraction.** — Soit le cas idéal d'une onde électromagnétique strictement monochromatique (1), passant du vide dans un milieu matériel Quelle que soit sa fréquence et quel que soit le milieu qu'elle traverse, la vitesse de l'onde est modifiée : on dit que l'onde est réfractée. La fréquence ν reste la même ; ce qui change c'est la vitesse et par conséquent la longueur d'onde λ ;

$$\nu = \frac{c}{\lambda_0} = \frac{v_1}{\lambda_1}$$

λ_1, étant la longueur d'onde dans le milieu où la vitesse est v_1, λ_0 étant la longueur d'onde dans le vide

1° Par définition l'indice de réfraction (n) d'un milieu est le rapport de la vitesse de l'onde électromagnétique dans le vide (c) à la vitesse de phase de cette onde dans le milieu (v_1)

En s'en tenant à cette définition, on ne peut déterminer expérimentalement la valeur de n dans tous les domaines de l'onde électromagnétique. Nous allons, pour cette raison, donner ici d'autres expressions de l'indice de réfraction Suivant la fréquence de l'onde considérée, il sera avantageux d'utiliser l'une ou l'autre de ces définitions , l'avantage de cette manière de procéder apparaîtra clairement dans la troisième partie de ce traité où nous exposerons les différentes méthodes expérimentales permettant de calculer n Toutes les définitions que nous donnons sont d'ailleurs équivalentes et doivent conduire à une même valeur de l'indice, pour autant, bien entendu, que la fréquence de l'onde électromagnétique appliquée au milieu soit la même et que ce soit la même « espèce de vitesse »

(1) Remarquons qu'il n'existe pas d'ondes absolument monochromatiques. Toutefois on convient d'appeler monochromatiques celles qui, par exemple, donnent au spectrographe le plus dispersif une raie fine unique

que l'on mesure (1) Ajoutons aussi que pour une fréquence donnée de l'onde électromagnétique, on ne trouvera en général la même valeur de l'indice que lorsque le milieu de propagation se trouvera dans les mêmes conditions de température, de pression et d'orientation par rapport au champ électrique extérieur ;

2° La théorie de Maxwell (2) enseigne qu'une onde électromagnétique de fréquence quelconque se propage dans un isolateur transparent à une vitesse $v_1 = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon . \mu}}$, ε et μ sont deux coefficients dont les valeurs numériques sont caractéristiques du milieu μ est la perméabilité magnétique qui, sauf pour les corps ferromagnétiques peut être posée égale à une unité électromagnétique, ε est le pouvoir inducteur spécifique (p. i s) Sa valeur est exprimée en unités électrostatiques. De la définition $n = \frac{c}{v_1}$ il résulte que

$$n = \frac{c}{\frac{c}{\sqrt{\varepsilon}}} = \sqrt{\varepsilon}$$

Le carré de l'indice de réfraction est donc égal au p. i. s. dans les conditions indiquées ci-dessus (mêmes fréquences de mesure, etc.) La mesure de la réfraction est ainsi ramenée à celle de grandeurs électriques,

3° On démontre en optique géométrique et dans la théorie de Maxwell que l'indice de réfraction n d'une onde plane est égal au rapport du sinus de l'angle d'incidence au sinus de l'angle de réfraction $n = \frac{\sin i}{\sin r}$. La mesure de la réfraction est ainsi ramenée à des mesures d'angle,

4° La théorie de Maxwell donne également une relation entre n et le pouvoir réfléchissant du milieu ; le pouvoir réfléchissant (R) étant égal au rapport de l'énergie de l'onde réfléchie à l'énergie de l'onde incidente exprimée en pour 100, on a $R = 100 \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$;

5° D'autre part, nous avons défini la fréquence à l'aide de la relation $\nu = \frac{v}{\lambda}$, ν restant constant, nous pouvons remplacer le rapport des vitesses par le rapport des longueurs d'ondes $n = \frac{\lambda_0}{\lambda_1}$

(1) V p 44.
(2) Cf. Cl Schaefer, *Einführung in die Maxwell'sche Theorie*, 2e édit., Teubner, Leipzig, 1922

Ecrivons pour résumer que

$$(3)\qquad n = \frac{c}{v_1} = \frac{\lambda_0}{\lambda_1} = \frac{\sin i}{\sin r} = \sqrt{\varepsilon} = -\frac{\sqrt{R} + 10}{\sqrt{R} - 10}$$

Nous verrons dans l'exposé expérimental que ce résumé n'est pas complet.

B) **Dispersion de l'indice et polarisation des éléments constitutifs** — Parlons maintenant des hypothèses qui ont été proposées pour expliquer le phénomène de la réfraction Nous ne retiendrons que les plus récentes qui sont basées sur les connaissances actuelles de la structure de la matière. On suppose que les éléments constitutifs de la matière, soumis au champ de l'onde incidente, émettent à leur tour des ondes élémentaires dont on considère l'enveloppe On peut faire à ce moment deux hypothèses *a*) que l'onde incidente subsiste et se compose avec l'enveloppe des ondes secondaires, ou *b*) l'onde incidente est détruite à la surface de séparation et seules les ondes secondaires forment le rayon réfracté , c'est le second point de vue qui est à la base de la théorie de la réfraction édifiée par Ewald (1) On conçoit en tout cas que la réaction du milieu sur l'onde électromagnétique incidente sera fonction de la fréquence de l'onde incidente et des fréquences propres des éléments constitutifs du milieu L'indice est ainsi fonction de la fréquence ; ce phénomène porte le nom de *dispersion* On dit que la dispersion est *normale* ou *anomale* (2) selon que l'indice croît ou décroît avec la fréquence

Occupons-nous d'abord de la dispersion en général, en tâchant de nous faire une idée du mécanisme des réactions du milieu, sans nous occuper toutefois immédiatement de la dispersion dans les domaines où l'onde électromagnétique est en résonance avec les fréquences propres des éléments constitutifs de la matière, ces domaines correspondant à des zones d'absorption.

Considérons le cas idéal d'ondes électromagnétiques strictement monochromatiques, pénétrant successivement dans un milieu matériel et subissant la réfraction Voyons comment réagissent les éléments constitutifs de la matière *L'onde électromagnétique étant un champ électrique et magnétique*

(1) P P Ewald, *Fortschritte der Chemie, Physik und Physikalische Chemie*, « Die Reflexion und Brechung des Lichtes als Problem der Elektronentheorie ». Edit par Prof Eucken, Bd XVIII Heft 8 Sér B Berlin, Borntrager, 1925.

(2) Cette dénomination a été introduite par F P Leroux, *Comptes rendus Acad Sciences*, Paris, **55**, 127 (1862), qui a observé ce phénomène sur de l'iode à l'état de vapeur — Brewster en 1830 (*Philosophical Transactions*, Part I, p. 325) l'avait déjà observé en mesurant l'indice d'un miroir d'argent

qui se propage, provoque un état de polarisation des éléments constitutifs de la matière.

Qu'entend-on par *polarisation* des éléments constitutifs ? Nous avons vu (page 5) que tous les éléments constitutifs étaient animés de mouvements caractérisés par des *fréquences propres.*

Sous l'influence du champ de l'onde incidente, lorsque la fréquence est suffisamment basse, *tous ces mouvements* sont modifiés. Les mouvements de rotation des molécules polaires sont modifiés du fait que les dipoles permanents, que l'on peut considérer comme rigides dans les molécules et tournant avec elles, tendent à suivre les inversions du courant, ce qui influe sur les mouvements de rotation. Il en résulte une orientation des dipoles permanents dans la direction du champ, ce qui a pour résultat de créer dans le milieu un moment électrique moyen. Dans les molécules non polaires, le champ perturbe, déforme les mouvements stationnaires des électrons : les barycentres des charges électriques sont déplacés dans les molécules et il se forme des *dipoles induits* auxquels correspondent des moments électriques qui disparaissent avec le champ. Toujours sous l'action du même champ, les ions de signes contraires formant la molécule neutre déformable, subissent des déplacements de sens opposé et constituent alors des dipoles induits comme dans le cas précédent.

On appelle polarisation la valeur du moment électrique résultant par unité de volume pour un élément de volume suffisamment petit.

Suivant la fréquence de l'onde, suivant donc la fréquence des inversions, tous les éléments constitutifs ou certains d'entre eux seulement auront le temps d'être polarisés et d'influer sur la valeur de l'indice. Dans le cas de l'onde de fréquence très basse que nous avons envisagée ci-dessus, tous les éléments constitutifs concourent à la polarisation du milieu. La polarisation totale (P) du milieu sera en première approximation égale à la somme d'une polarisation électronique (P_E), d'une polarisation atomique ou de radicaux atomiques (ions dans la molécule neutre ou atomes dans des molécules associées) (P_A) et, lorsqu'il y a des dipoles permanents, d'une polarisation (P_P) due à ceux-ci ; ces dipoles peuvent provenir soit de molécules dans le cas des corps purs, soit de molécules associées, de particules en suspension dans certains systèmes divisés. Nous écrirons la relation approchée (1) :

$$P = P_E + P_A + P_P \tag{4}$$

Ces polarisations s'influent mutuellement à un faible degré et la rela-

(1) L. Ebert, *Zeit. Physik*, Chem. 113, 1, 1924 ; 114, 420, 1925.

tion rigoureuse serait par conséquent plus compliquée. Nous pouvons néanmoins adopter celle-ci en première approximation. Remarquons également que nous faisons abstraction dans cette expression de la polarisation, de tout phénomène de transport, tel que le courant de conduction et le courant de convection (conductivité ohmique du milieu), c'est-à-dire du déplacement des « électrons libres » et du déplacement des ions sous l'influence du champ électrique oscillant incident Nous exposerons aux pages 153 et 157 les effets dus à ces courants de conduction et de convection ainsi que les domaines de fréquences à partir desquelles leurs effets sont appréciables.

Les polarisations (P), comme nous le verrons dans le chapitre suivant, sont généralement rapportées à la moléculegramme et dépendent de la densité du corps considéré Ces diverses polarisations portent alors le nom de polarisation molaire totale, molaire atomique, etc

En choisissant convenablement la fréquence de l'onde électromagnétique incidente, on pourra rendre négligeable une ou deux de ces trois polarisations P_E, P_A, P_P et obtenir ainsi un bilan de leurs différentes valeurs. Il suffira pour cela que la fréquence de l'onde électromagnétique soit inférieure à celle qui provoque un état de polarisation des éléments constitutifs, dont on veut éliminer les effets L'élément constitutif se comporte — que l'on nous permette cette image — comme le bateau qui reste insensible aux vagues trop petites par rapport à ses dimensions. Disons à titre d'exemple que dans un milieu à l'état liquide pour des fréquences de l'ordre de 10^6, les particules colloïdales en forme de bâtonnets ne pourront plus suivre les inversions du courant, pour des fréquences de l'ordre de 10^{10} ce seront les dipoles moléculaires qui ne seront plus entraînés ; pour des fréquences de l'ordre de 10^{15}, nous n'aurons plus que les effets électroniques, les effets atomiques ne se feront plus sentir Enfin, pour les fréquences de l'ordre de 10^{17} correspondant aux rayons X, les électrons périphériques ne pourront plus concourir à la polarisation seuls, les électrons des couches les plus profondes auront encore de l'influence. Remarquons qu'à ce moment l'indice ne diffère plus de l'unité que d'une quantité dont l'ordre de grandeur est celui de la cinquième décimale et que la polarisation peut être considérée comme nulle.

Nous avons ainsi une idée du mécanisme de la dispersion en dehors des zones de résonance ; l'explication du phénomène réside dans ce fait que la polarisation des éléments constitutifs provoquée par l'onde électromagnétique se fait par niveaux successifs, par étages lorsque la fréquence de l'onde traverse toute la gamme Il en résulte inversement que les réactions du milieu sur l'onde et par suite les valeurs de l'indice seront intimement

liées à ces niveaux successifs, et c'est ce que nous retrouvons réellement dans les mesures expérimentales. Nous donnons page 35 une représentation schématique de ces faits.

C. **Réfraction et polarisation des ondes de basses fréquences.** — Nous avons montré que, sous l'action d'une onde électromagnétique, les milieux matériels étaient polarisés par suite de l'apparition de moments électriques et que la vitesse de l'onde en était modifiée. Nous allons exprimer ces faits de façon quantitative et nous obtiendrons ainsi des expressions de la polarisation qui mettront en relation, d'une part des grandeurs caractéristiques du milieu matériel, telles la déformabilité des éléments constitutifs, qui, comme nous le verrons, est une mesure de la mobilité des charges dans la molécule et les fréquences propres de ces mêmes éléments constitutifs, et d'autre part des grandeurs qui expriment que la vitesse de l'onde est modifiée, telles l'indice de réfraction et le pouvoir inducteur spécifique.

Pour analyser l'action d'une onde électromagnétique sur un milieu matériel, on peut lui substituer un champ uniforme alternatif de même fréquence et de même amplitude, pourvu que les dimensions de l'élément de volume considéré soient petites par rapport à la longueur d'onde Nous supposons de plus qu'il y a un grand nombre d'éléments constitutifs dans cet élément de volume.

Considérons d'abord une onde de fréquence infiniment basse traversant un milieu de dimensions finies Celui-ci peut être considéré comme se trouvant dans un champ extérieur uniforme En première approximation, cela revient donc à chercher la polarisation due à un champ constant. Pour un tel champ tous les éléments constitutifs de la matière doivent être considérés comme concourant à la polarisation, le temps de relaxation pouvant être aussi grand que l'on veut Nous introduirons la notion de polarisation par des notions macroscopiques, mais en insistant cependant sur l'interprétation microscopique de certains facteurs (1).

Soit un milieu isotrope et homogène, orienté d'une manière invariable par rapport à un champ extérieur uniforme qui lui est appliqué Soit $\vec{H}$ l'intensité de ce champ extérieur, appelé *force électrique* défini par

$$\vec{H} = -\overrightarrow{\text{Grad}}\ V \tag{5}$$

V étant le potentiel au point potentié

(1) P. Debye, *Handbuch der Radiologie*, Akad Verl Leipzig, t 5, 1924 et Th. De Donder, *Théorie mathématique de l'électricité*, 1re partie, Gauthier-Villars, Paris, 1925.

Rappelons que sous l'action du champ électrique $\vec{H}$, il apparaît une sorte d'état de tension électrique dans le milieu de telle façon que dans chaque élément de volume considéré, les barycentres des charges positives et négatives ne coïncident plus et l'on considère alors chacun de ces volumes comme constituant un *dipole induit.* On dit que le milieu est *polarisé.* Pour caractériser cette polarisation, introduisons le vecteur $\vec{P}^*$ que nous appelons *moment électrique par unité de volume ou vecteur de polarisation* et défini par l'expression :

$$\vec{P}^* = \varkappa \vec{H} \tag{6}$$

dans laquelle $\varkappa$ est une constante appelée *susceptibilité électrique* du milieu.

Considérons un point à l'intérieur du milieu ; si ce dernier n'existait pas, la force électrique en ce point serait $\vec{H}$. Pour calculer l'action du milieu, on trace autour de ce point un alvéole dont on enlève toutes les charges de telle façon que le point se trouve dans le vide. On tient compte alors de l'action des charges se trouvant sur la surface limitant l'alvéole et l'on fait tendre ensuite le volume de cet alvéole vers O. Le vecteur que l'on obtient ainsi s'appelle la *résultante* électrique au point considéré (1). Celle-ci apparaît donc comme la limite de la force électrique existant au point considéré due au champ électrique et à tous les dipoles extérieurs. Toutefois disons que la valeur de la résultante électrique dépend de la forme de l'alvéole et de la loi suivant laquelle elle tend vers le point.

D'une façon générale, on trouve pour la résultante électrique la valeur

$$\vec{R} = \vec{H} + \vec{\Pi} \tag{7}$$

$\vec{\Pi}$ étant la limite d'une intégrale des polarisations étendue à la surface extérieure de l'alvéole, lorsque celui-ci tend vers le point potentié, dépend donc de la forme de l'alvéole.

Nous sommes à même maintenant de définir ce que l'on appelle le *pouvoir inducteur spécifique.* Pour cela imaginons que nous tracions autour du point considéré un alvéole cylindrique aplati, c'est-à-dire un cylindre droit dont les génératrices parallèles au champ $\vec{H}$ soient infiniment plus petites que le rayon du cercle de base.

On trouve alors en effectuant les calculs

$$\vec{\Pi} = 4\pi \vec{P}^* \tag{8}$$

(1) Cette dénomination a été introduite par Th. De Donder, *loc. cit.* p. 77.

$\vec{P}^*$ étant le moment électrique par unité de volume que nous avons défini plus haut. La résultante électrique obtenue pour cette sorte d'alvéole porte le nom d'*induction électrique* et se désigne par $\vec{B}$. On obtient ainsi

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi \vec{P}^* \tag{9}$$

ou, en vertu de (6)

$$\vec{B} = \varepsilon \vec{H} \tag{10}$$

en posant

$$\varepsilon = 1 + 4\pi\varkappa \tag{11}$$

ε est ce que l'on appelle le pouvoir inducteur spécifique (p i s)

Calculons maintenant la résultante $\vec{R}$; en supposant que le milieu est parfaitement homogène et *isotrope*, nous sommes conduits à tracer autour du point considéré un alvéole *sphérique*. Or, pour un tel alvéole.

$$\vec{\Pi} = \frac{4\pi}{3}\vec{P}^* \tag{12}$$

de sorte que

$$\vec{R} = \vec{H} + \frac{4\pi}{3}\vec{P}^* \tag{13}$$

Il résulte de (9) (10) et (13) que

$$\vec{P}^* = \frac{3}{4\pi}\,\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\,\vec{R}. \tag{14}$$

Proposons-nous maintenant d'exprimer le moment électrique par unité de volume en fonction du p i s et d'autres constantes caractéristiques du milieu le poids moléculaire et la densité ; nous nous placerons ainsi à un point de vue que l'on nous permettra de caractériser, en disant que c'est le plus macroscopique des points de vue microscopiques

Sous l'action de la résultante $\vec{R}$ les molécules du milieu se polarisent et prennent un moment électrique dont la valeur moyenne sera désignée par $\overline{\vec{m}}$ et sera proportionnelle à $\vec{R}$ de telle sorte qu'on puisse écrire :

$$\overline{\vec{m}} = \gamma \vec{R} \tag{15}$$

ce qui définit la *polarisabilité* ou *déformabilité* γ du milieu (1)

(1) Pour cette notion de déformabilité, voir entre autres. Victor Henri, *Structure des molécules*, Hermann, Paris, 1925

Le moment électrique par unité de volume vaudra

$$\vec{P}^* = d\, z\, \vec{\overline{m}} \tag{16}$$

d étant la densité du milieu, z le nombre de molécules par unité de masse.
Nous aurons donc d'après (15)

$$\vec{P}^* = d\, z\, \gamma\, \vec{R} \tag{17}$$

En tenant compte des formules (12), (13) et (17) nous trouvons

$$\vec{P}^* = \frac{d\, z\, \gamma}{1 - \frac{4\pi}{3} d\, z\, \gamma} \cdot \vec{H} \tag{18}$$

ce qui nous permet d'écrire la valeur de la susceptibilité $\varkappa$

$$\varkappa = \frac{d\, z\, \gamma}{1 - \frac{4\pi}{3} d\, z\, \gamma} \tag{19}$$

La valeur du p. i. s étant connue en fonction de $\varkappa$ (11), nous aurons donc la relation

$$\varepsilon = \frac{1 + \frac{8\pi}{3} d\, z\, \gamma}{1 - \frac{4\pi}{3} d\, z\, \gamma} \tag{20}$$

Cette dernière relation entre ε et γ peut aussi se mettre sous la forme

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} d\, z\, \gamma. \tag{21}$$

Si l'on multiplie les deux membres de la formule précédente par $\frac{M}{d}$ où M est la masse molaire (poids moléculaire) et si l'on remarque que M z est la constante d'Avogadro N, on aura

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N\, \gamma \tag{22}$$

Mise sous cette forme l'équation peut s'écrire

$$(23) \qquad P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\frac{M}{d} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3}N\gamma$$

P désignant une grandeur scalaire, appelée polarisation molaire totale.

La formule (23) porte le nom de formule de Lorentz-Lorenz

Rapprochons la formule (23) de la formule (14). Passons aux valeurs absolues de ces vecteurs $\vec{P}^*$ et $\vec{R}$, dans le cas où $|\vec{R}| = 1$ on trouve

$$(24) \qquad P = \frac{4\pi}{3}\frac{M}{d}|\vec{P}^*|$$

ce qui montre l'étroite relation de ces deux grandeurs.

Rappelons qu'il s'agit d'un corps isotrope tel que $\mu = 1$ et pour lequel nous n'avons pas à tenir compte de l'orientation du milieu par rapport au champ extérieur Nous n'avons pas non plus tenu compte des variations d'intensité de ce champ extérieur, car l'expérience montre que les variations de champ usuelles sont sans influence.

Nous avons dit plus haut que sous l'action de la résultante électrique les molécules se polarisaient et prenaient un moment électrique induit. Or, nous avons signalé que certaines molécules possèdent un moment électrique permanent dû au fait que dans ces édifices, les barycentres des charges positives et négatives ne coïncident pas. L'effet de ces dipoles permanents se retrouvera naturellement aussi dans la valeur de la polarisabilité γ Voyons de plus près ce qui se passe et proposons-nous de calculer les valeurs des deux parties constituant γ, à savoir : la partie induite γ' et la partie permanente γ'', la première est elle-même la somme des effets électroniques et atomiques (1).

1° Dipoles induits ($P_E + P_A$) — Sous l'action du champ extérieur toutes les charges prennent une nouvelle position d'équilibre. Montrons qu'en première approximation, les variations de température n'ont pour effet que de faire osciller ces charges autour de leurs nouvelles positions, et qu'elle n'ont pas d'influence sur la valeur du moment moyen.

Supposons qu'une molécule liée à sa position primitive par une force quasi élastique de constante f ait une charge quelconque e Soient ξ, η, ζ, les déplacements de cette charge sous l'action de la résultante $\vec{R}$ agissant dans le sens de ξ L'énergie totale de cette charge est donc

$$(25) \qquad u = \frac{f}{2}(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) - eR\xi$$

(1) P. Debye, *Handbuch der Radiologie, loc cit*, p 613.

Nous aurons donc pour le domaine de déplacements $d\xi$, $d\eta$, $d\zeta$, un nombre de charges qui sera donné par la formule de Boltzmann

$$(26) \qquad \mathrm{A}.e^{-\frac{1}{\mathrm{KT}}\left[\frac{f}{2}(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)-e\mathrm{R}\xi\right]} d\xi . d\eta . d\zeta$$

où A est une constante de proportionnalité D'autre part le moment $\vec{m}'$ d'une de ces particules dans le sens de $\vec{\mathrm{R}}$ est $e\vec{\xi}$ Nous pourrons donc calculer le moment moyen *induit* $\overline{\vec{m}'}$ par la formule

$$(27) \qquad \overline{\vec{m}'} = \frac{\iiint_{-\infty}^{+\infty} d\xi . d\eta . d\zeta . e\vec{\xi} e^{-\left[\frac{f}{2}(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)-e\mathrm{R}\xi\right]\frac{1}{\mathrm{KT}}}}{\iiint_{-\infty}^{+\infty} d\xi . d\eta . d\zeta e^{-\frac{1}{\mathrm{KT}}\left[\frac{f}{2}(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)-e\mathrm{R}\xi\right]}}$$

qui donne finalement tous calculs faits

$$(28) \qquad \overline{\vec{m}'} = \frac{e^2\vec{\mathrm{R}}}{f}$$

Ce résultat montre que l'élongation moyenne vaut $\frac{e\vec{\mathrm{R}}}{f}$ et que la polarisabilité induite γ' des atomes et des électrons vaut donc

$$(29) \qquad \gamma' = \Sigma \frac{e_i^2}{f_i}$$

e_i étant les charges déplacées dans la molécule, f_i les constantes quasi élastiques correspondantes (1) La polarisabilité est donc en première approximation indépendante de la température Nous verrons plus loin les corrections à apporter pour être plus rigoureux

2° DIPOLES PERMANENTS ($\mathrm{P_P}$) — Nous supposerons toutes les charges fixes dans la molécule, même sous l'action du champ Attachons à cette molécule un système x, y, z d'axes coordonnés et soient $x = \xi_i$, $y = \eta_i$, $z = \zeta_i$, les coordonnés d'une charge e_i Si nous appelons V le potentiel produisant la résultante électrique R, nous trouvons pour l'énergie potentielle

$$(30) \qquad u^{r} = \Sigma e_i \mathrm{V}_i$$

(1) Voir page 24

Si nous développons V_i, en série, à partir de l'origine et si nous arrêtons le développement aux termes du premier degré, ce qui revient à considérer le champ comme homogène à l'intérieur de la molécule, nous aurons

(31) $$V_i = V + \xi_i \frac{dV}{dx} + \eta_i \frac{dV}{dy} + \zeta_i \frac{dV}{dz}$$

où V et $\frac{dV}{dx}$ etc , se rapportent à l'origine. D'où

(32) $$u'' = V \Sigma e_i + \frac{dV}{dx} \Sigma e_i \xi_i + \frac{dV}{dy} \Sigma e_i \eta_i + \frac{dV}{dz} \Sigma e_i \zeta_i$$

Si la molécule est neutre ($\Sigma e_i = o$), l'énergie potentielle sera égale au produit scalaire, changé de signe, du moment électrique *permanent* $\vec{\mu}$ et du champ $\vec{R}$, ou encore

(33) $$u' = -(\vec{\mu}\,\vec{R}) = -\mu R \cos\theta$$

où l'on a posé

(34) $$\mu_x = \Sigma_i e_i \xi_i$$

et

(35) $$R_x = -\frac{dV}{dx}$$

θ étant l'angle compris entre $\vec{\mu}$ et $\vec{R}$.

Le champ exerce sur les dipoles permanents une action directrice; d'autre part le mouvement thermique tend à distribuer uniformément les dipoles dans toutes les directions; il s'établit ainsi un équilibre statistique.

La formule de Gibbs-Boltzmann donne pour le nombre des dipoles permanents ayant à l'intérieur de l'angle solide $d\Omega$, un moment dirigé la valeur

(36) $$A . e^{-\frac{u'}{KT}} d\Omega = A\, e^{\frac{\mu R}{KT}\cos\theta} d\Omega$$

Chaque molécule ayant comme composante du moment, suivant R, la valeur $\mu \cos\theta$, nous aurons donc pour le moment moyen suivant cette direction R,

(37) $$\overline{m''} = \frac{\int_0^\pi e^{\frac{\mu R}{KT}\cos\theta} \mu \cos\theta\, d\Omega}{\int_0^\pi e^{\frac{\mu R}{KT}\cos\theta} d\Omega}$$

Les deux accents sur $\overline{m}'$ servent encore à rappeler qu'il s'agit de dipoles permanents. Si l'on pose pour abréger

(38) $$\frac{\mu R}{KT} = x$$

on trouve finalement

(39) $$\frac{\overline{m}}{\mu} = \text{cotgh}\, x - \frac{1}{x} = L(x)$$

où L s'appelle, comme l'a proposé Debye, la fonction de Langevin. Elle est représentée par la courbe suivante :

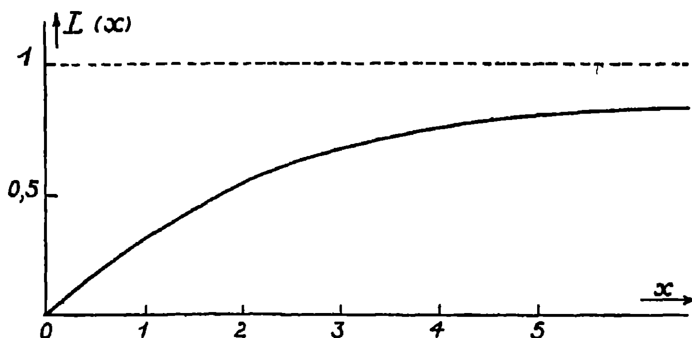


FIG. 1.

Pour des valeurs de x petites, on a, en première approximation,

(40) $$L(x) = \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \ldots.$$

Pour des valeurs de x grandes, la valeur de L tend vers 1 et on peut écrire

(41) $$L(x) = 1 - \frac{1}{x} + 2e^{-2x} + \ldots..$$

On pourra dans un grand nombre de cas borner le développement de L au premier terme de la série (40), de sorte que l'on aura

(42) $$\overline{m}' = \frac{\mu^2}{3KT} \cdot R$$

ce qui donne donc pour la valeur de la polarisabilité γ'' due aux dipoles permanents la valeur

$$(43) \qquad \gamma'' = \frac{\mu^2}{3KT}.$$

En résumé, nous aurons donc pour la valeur totale de la polarisabilité l'expression

$$(44) \qquad \gamma = \gamma' + \gamma'' = \sum_i \frac{e_i^2}{f_i} + \frac{\mu^2}{3KT}$$

ce qui donne enfin pour la polarisation molaire totale

$$(45) \qquad P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N \left(\sum_i \frac{e_i^2}{f_i} + \frac{\mu^2}{3KT} \right)$$

Il est évident que cette relation n'est exacte que pour autant que l'on ne se place pas pour γ' à un point de vue plus microscopique et pour autant que la théorie statistique sur laquelle elle repose donne des résultats exacts. Différents auteurs (1) ont montré que la formule garde la même forme quand on introduit les conditions quantiques de la mécanique ondulatoire. Nous examinerons plus loin les différentes hypothèses introduites dans le calcul de γ'.

Dans le chapitre suivant nous allons établir la valeur de cette même polarisation en fonction des différentes fréquences propres des éléments constitutifs, dont nous n'avons pas encore tenu compte et qui nous donneront l'allure des courbes de dispersion dans les zones d'absorption qui accompagnent les fréquences de résonance et dans les régions voisines

D) **Réfraction et polarisation pour le cas d'ondes de fréquences quelconques.** — Nous avons considéré dans le paragraphe *C* l'action d'une onde de fréquence infiniment basse sur un milieu isotrope. Nous allons considérer maintenant le cas d'une onde électromagnétique dont la fréquence n'est pas infiniment petite et nous allons voir comment se comporte le milieu matériel sous l'action de cette onde.

1° Définition des grandeurs électriques dans le cas d'un champ alternatif. — En considérant un milieu soumis à un champ alternatif,

(1) C. Manneback, *Phys. Zeit.*, **27**, 563, 1926; 28, p 72 et 514, 1927 L. Mensing et W Pauli, *Phys. Zeit*, **27**, 509, 1926, Van Vleck, *Physical Review*, 29, 727, 1927

toutes les grandeurs électriques que nous avons rencontrées dans l'étude de l'action d'un champ constant devront être considérées comme variant périodiquement avec le temps. Nous représenterons donc les grandeurs telles que $\vec{H}, \vec{P}^*, \vec{B}, \vec{R}$, et $\vec{m}$ par des grandeurs complexes du type $A \,.\, e^{i\omega t}$. Toutefois dans une expression telle que

$$\vec{B} = \varepsilon \vec{H}$$

non seulement les grandeurs $\vec{B}$ et $\vec{H}$ peuvent différer par l'amplitude, mais il peut exister aussi entre elles un décalage de phase dû à l'action retardatrice des éléments constitutifs du milieu Il en résulte que ε aussi deviendra une quantité complexe, il en sera de même de l'indice de réfraction et nous poserons

$$(46) \qquad \mathfrak{n} = n\,(1 - i\,\alpha)$$

ayant ainsi séparé la partie réelle de la partie imaginaire.

Il en résulte que toutes les expressions que nous avons écrites, dans le cas d'un champ constant, subsistent sous la même forme, chaque grandeur devenant ici complexe.

Dans la dernière expression n est toujours le rapport entre les vitesses de phase de propagation de la lumière dans le vide et dans le milieu matériel. L'indice complexe $\mathfrak{n}$ se définit en même temps par n et par α qui est l'indice d'absorption. Au cours de sa propagation, l'onde s'amortit et cet amortissement est mesuré par l'indice d'absorption α. Dire que α est l'indice d'absorption, signifie que l'amplitude initiale A devient A $e^{-2\pi\alpha}$ sur le parcours d'une longueur d'onde. D'autre part, si d est l'épaisseur traversée dans le milieu absorbant par l'onde de longueur d'onde λ, le rapport exprimant la décroissance de l'amplitude est $\dfrac{1}{e^{-2\pi\alpha \frac{d}{\lambda}}}$, si l'on considère l'intensité au lieu de l'amplitude, on prendra le carré de la valeur précédente pour le rapport de décroissance de l'intensité, à savoir : $\dfrac{1}{e^{-4\pi\alpha \frac{d}{\lambda}}}$.

Cet amortissement est surtout notable au moment où la fréquence de l'onde incidente est en résonance avec la fréquence propre d'un groupe d'éléments constitutifs du milieu Il en résulte que si l'on illumine successivement un milieu donné au moyen de toute la gamme des longueurs d'onde depuis les plus petites jusqu'aux plus grandes, il se produira une brusque augmentation de l'indice d'absorption toutes les fois que l'on rencontre

un nouveau « *seuil* », c'est-à-dire toutes les fois qu'une nouvelle catégorie d'éléments participe à la vibration provoquée par l'onde et est en résonance avec celle-ci. Dans les régions intermédiaires, loin des fréquences propres de résonance, il n'y a pas de valeurs notables de cet indice d'absorption

L'étude expérimentale de la dispersion a montré (1) que, pour un milieu non conducteur ayant des dipoles permanents, les valeurs de la polarisation et par suite de n passent depuis l'ultra-violet extrême jusqu'au hertzien par quatre niveaux successifs commençant aux fréquences qui sont en résonance avec un nouveau groupe d'éléments constitutifs. Nous verrons plus loin en détails que le passage d'un niveau à l'autre ne se fait pas toujours de la même façon . pour les deux premiers, de l'ultra-violet extrême au visible (P_E) et du visible à l'infrarouge ($P_E + P_A$) il se produit dans la valeur de la polarisation et de l'indice de véritables discontinuités. Dans ces zones de passage, il y a généralement plusieurs fréquences de résonance rapprochées les unes des autres. Le troisième passage au contraire, entre l'infrarouge et le hertzien (P_P) s'effectue d'une manière continue dans les milieux liquides et solides, et avec l'allure d'un phénomène visqueux (voir fig. 6, 7 et 8)

Chacune de ces zones de passage est accompagnée d'une exalta
l'absorption; cette dernière retombe ensuite à sa valeur primitive, t
que la polarisation et l'indice de réfraction, qui peuvent varier très i
ment au moment de la résonance, varient ensuite en sens inverse, mai
retournent toujours à un niveau différent de celui auquel ils se trouvaien
avant la résonance, puisqu'à chaque fréquence de résonance correspond le temps de relaxation de la polarisation d'un élément constitutif.

Nous allons étudier d'abord l'effet d'un champ alternatif sur les électrons et les atomes ($P_E + P_A$) ensuite nous introduirons les dipoles permanents (P_P) ,

2° ÉTUDE DE L'EFFET D'UN CHAMP ALTERNATIF SUR LES ÉLECTRONS (P_E). — N'envisageons que l'apport des électrons dans la polarisation d'un milieu. Nous admettrons que ces électrons, sous l'influence des ondes incidentes, émettent des ondes secondaires qui se superposent aux premières.

Il en résulte que le champ total $\vec{H}$ sera égal à la somme du champ incident primaire $\vec{H}_p$ et du champ secondaire émis $\vec{H}_s$

$$\vec{H} = \vec{H}_p + \vec{H}_s. \tag{47}$$

(1) Voir page 35.

Rappelons qu'en l'absence d'un champ extérieur, les mouvements des électrons peuvent être considérés comme stationnaires

L'étude de l'influence d'un champ extérieur sur les électrons (1) a d'abord été faite par Drude qui, manquant à cette époque de données précises sur le nombre, le mouvement et la configuration des électrons dans l'atome, les avait assimilés à un système vibrant doué d'une certaine masse, soumise à une force de rappel quasi élastique et éventuellement encore à une force de frottement, ces données caractérisaient les « électrons liés » par opposition aux électrons libres Les fréquences observées dans les spectres visibles et ultra-violets étaient considérées comme étant des fréquences propres des électrons du système. C'est encore cette méthode d'exposition que nous adopterons (2) En effet la théorie des quanta, dans sa première forme donnée par Bohr, ne pouvait se servir de ce schéma de Drude ; elle n'a d'ailleurs donné lieu à aucune théorie satisfaisante de la dispersion (3) ; sous sa nouvelle forme (mécanique ondulatoire) elle a permis d'édifier une théorie quantique de la dispersion qui retrouve les résultats classiques de Drude, sans utiliser les oscillateurs (4)

On peut donc supposer que sous l'influence du champ extérieur, il se produit un déplacement relatif des électrons dans les atomes, ces déplacements étant équivalents à la naissance dans le diélectrique d'autant de dipoles induits Lors d'un tel déplacement, il s'exerce sur l'électron une force de rappel caractérisée par la constante quasi élastique f (voir page 18). Nous la supposerons être uniquement fonction du déplacement de l'électron considéré et même proportionnelle à celui-ci, ce qui sera toujours vrai en première approximation Outre la force électrique extérieure et cette force de rappel, il faudra tenir compte encore d'une force de frottement tendant à s'opposer au mouvement et proportionnelle à la vitesse de l'électron On n'a pas d'idées bien nettes encore sur le mécanisme de ce frottement Lorentz a tâché d'expliquer ce terme de frottement en supposant que le choc des molécules troublait le mouvement des électrons oscillants (5) Planck a admis le rayonnement seulement. Richardson semble expliquer plutôt le phénomène par un effet photoélectrique dû à la résonance des électrons avec le champ incident, et provoquant un réarrangement des électrons dans l'édifice (6). Quelle que soit l'explication adoptée, il faut

(1) Voir la note 1 de la page 5

(2) P. Drude, *Précis d'optique*, refondu et complété par M Boll, Paris, Gauthier-Villars, 1911.

(3) Il y a cependant lieu de citer la formule de dispersion de Kramers, basée sur le principe de correspondance. Nature, **113**, 673 (1924).

(4) E. Schrödinger, *Ann. d. Phys.*, 81, 109, 1926.

(5) Lorentz, *Theory of electrons*, Leipzig, 1916.

(6) Richardson, *The electron Theory of matter*, Cambridge University, Press, 1916.

admettre qu'un certain temps est nécessaire pour que le réarrangement des électrons se produise. En général, il faudrait tenir compte encore de la présence d'un champ magnétique agissant sur l'électron. Mais cela n'aurait d'intérêt que dans l'étude des phénomènes magnéto-optiques qui n'entre pas dans notre programme

Nous devons donc faire intervenir dans l'équation du mouvement d'un électron, outre le champ électrique, des forces de frottement proportionnelles à la vitesse et des forces de rappel proportionnelles au déplacement (1).

L'équation du mouvement du $i$ième électron de masse M_i et de charge e_i sera donc

$$(48) \qquad M_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} + B_i \frac{d\vec{r}_i}{dt} + f_i \vec{r}_i = e_i \left(\vec{H}_p + \sum_k \vec{H}_{s\,i\,k} \right);$$

$\vec{r}_i$ est le déplacement de cet électron, de sorte que le moment électrique correspondant vaut $\vec{m}'_i = e_i \vec{r}_i$ (2). Le signe sommatoire s'étend à tous les électrons, mais il faudra exclure de cette somme les termes pour lesquels $i = k$. Si nous admettons pour l'équation précédente des solutions périodiques de la forme $e^{i\omega t}$, ω étant la pulsation du champ incident, ω_i étant la pulsation propre de résonance du $i$ième électron, et si nous posons

$$(49) \qquad \frac{B_i}{M_i} = \omega'_i \qquad \frac{f_i}{M_i} = \omega_i^2$$

nous pourrons calculer $\vec{r}_i$ et par conséquent le moment

$$(50) \qquad \vec{m}'_i = \frac{\frac{e_i^2}{M_i}\left[\vec{H}_p + \sum_k \vec{H}_{s\,i\,k}\right]}{-\omega^2 + i\,\omega\,\omega' + \omega_i^2} = e_i \vec{r}_i$$

Reprenons cette valeur $\vec{m}'_i$ du moment induit en introduisant d'une façon plus générale la force mécanique agissant sur cet électron. Nous écrirons donc

$$(51) \qquad \vec{m}'_i = \frac{\frac{e_i}{M_i}\vec{F}_i}{-\omega^2 + i\,\omega\,\omega' + \omega_i^2},$$

(1) Pour le développement des pages suivantes, voir par exemple H. Falkenhagen, *Handbuch der Physik Optik*, édit. par Prof. Gehrcke, Leipzig, Barth, 1927, p. 725.

(2) $e_i H_{sik}$ représente la force mécanique due au $k$ième électron et s'exerçant sur le $i$ième.

$\vec{F}_i$ est la force mécanique (produit d'une charge par une force électrique) agissant sur chacun des électrons dispersifs.

Il en résulte que la polarisation par unité de volume vaut

$$(52) \qquad \vec{P}^* = \sum_i \vec{m}_i N' = \sum_i \frac{\frac{e_i}{M_i} N'_i \vec{F}_i}{-\omega^2 + i\omega\omega' + \omega_i^2}$$

où N'_i est le nombre d'électrons i par unité de volume.

D'autre part, nous avons montré que dans le cas d'un milieu homogène et isotrope, la résultante électrique qui agit sur un électron est la somme de la force électrique $\vec{H}$ et d'un vecteur qui représente l'effet exercé par tous les dipoles induits extérieurs à l'alvéole sphérique tracé autour de cet électron (form. 13)

La force mécanique agissant sur l'électron i est égale à

$$(53) \qquad \vec{F}_i = e_i \vec{R} = e_i \left(\vec{H} + \frac{4\pi}{3} \vec{P}^* \right)$$

De la formule (52) et de cette dernière il résulte que

$$(54) \qquad 4\pi \vec{P}^* = \left(\vec{H} + \frac{4\pi}{3} \vec{P}^* \right) \sum \frac{4\pi N'_i \frac{e_i^2}{M_i}}{-\omega^2 + i\omega\omega'_i + \omega_i^2}$$

Les formules (9) et (10) permettent d'écrire

$$(55) \qquad 4\pi \vec{P}^* = (\varepsilon - 1) \vec{H}$$

et par conséquent

$$(56) \qquad \vec{H} + \frac{4\pi}{3} \vec{P}^* = \frac{\varepsilon + 2}{3} \vec{H}$$

En introduisant ces deux dernières expressions dans (54), nous trouvons

$$(57) \qquad \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum \frac{N'_i \frac{e_i^2}{M_i}}{-\omega^2 + i\omega\omega'_i + \omega_i^2}$$

En vertu de sa définition N'_i est proportionnel au nombre d'atomes (N') par unité de volume. Nous écrirons

$$(58) \qquad N'_i = s_i N'$$

où s_i est le nombre d'électrons actifs ou dispersifs i par atome.

En introduisant le nombre d'Avogadro, N ($N = \frac{M}{d} N'$, M étant le poids moléculaire, d, la densité) la formule (57) devient

$$(59) \qquad P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N \sum \frac{s_i \frac{e_i^2}{M_i}}{-\omega^2 + i\omega\omega_i' + \omega_i^2}$$

Cette formule donne donc la valeur de la polarisation molaire totale P (déjà introduite dans les formules (4), (23) *et* (45)), *en fonction des pulsations caractéristiques des éléments*

Rappelons, comme nous l'avons exposé précédemment, que lorsque l'on tient compte du frottement, ε aussi bien que $\mathfrak{n}^2$ qui lui est équivalent, sont des grandeurs complexes La formule (59) peut s'écrire

$$(60) \qquad P = \frac{\mathfrak{n}^2 - 1}{\mathfrak{n}^2 + 2} \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N \sum \frac{s_i \frac{e_i^2}{M_i}}{-\omega^2 + i\omega\omega'' + \omega_i^2}$$

La formule (57) peut nous donner la valeur de l'indice complexe. Posons :

$$(61) \qquad \omega_i^2 - \frac{4\pi}{3} \frac{N' e_i^2}{M_i} = \bar{\omega}^i$$

En résolvant la formule (57) on trouve :

$$(62) \qquad \varepsilon = \mathfrak{n}^2 = 1 + 4\pi \sum \frac{N_i' \frac{e_i^2}{M_i}}{-\omega^2 + i\omega\omega' + \bar{\omega}_i^2}$$

En comparant (62) à (57), on voit que la pulsation propre ω_i des électrons i est remplacée par la pulsation modifiée $\bar{\omega}_i$ définie dans (61) La cause physique du déplacement de cette pulsation vers les basses fréquences réside dans le couplage qui doit intervenir par suite de l'action de l'électron i d'un atome sur ce même électron d'un atome voisin, en d'autres mots de la polarisation des dipoles les uns par les autres. Comme l'a montré

Henriot (1), on peut arriver à l'équation (61) en partant de considérations mécaniques seulement, indépendamment de toute intervention de l'onde électromagnétique incidente en introduisant dès le début des forces de couplage. Hertzfeld et Wolf arrivent à établir le bilan des énergies correspondant à la pulsation modifiée $\overline{\omega}_i$ en partant des données physiques (voir page 92). Enfin nous voyons qu'en faisant varier N', c'est-à-dire le nombre d'atomes par centimètre cube, on fait varier le terme de correction dû au couplage.

Supposons que la fréquence incidente ne se trouve pas dans une zone d'absorption et soit même suffisamment distante de celle-ci pour que l'on puisse négliger le terme caractérisant la force retardatrice : l'indice de réfraction cesse alors d'être une grandeur complexe. Nous posons donc :

$$\omega' = 0$$

En supposant que les électrons ont tous même charge et même masse (m), pour un atome de nombre atomique z, les formules (49) et (60) se réduisent à

$$(63) \qquad P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} \frac{N_e^{\,2}}{m} \sum_{i=1}^{z} \frac{1}{\overline{\omega}_i^2 - \omega^2}$$

et la formule (62) à

$$(64) \qquad \varepsilon = n^2 = 1 + \frac{4\pi N' e^2}{m} \sum_{i=1}^{z} \frac{1}{\overline{\omega}_i^2 - \omega^2}$$

Lorsque le deuxième terme du second membre est très petit par rapport à 1, on peut écrire en première approximation :

$$(65) \qquad n = 1 + \frac{2\pi N' e^2}{m} \sum_{i=1}^{z} \frac{1}{\overline{\omega}_i^2 - \omega^2}$$

La formule (94) peut encore être mise sous d'autres formes en rempla-

(1) E. Henriot, *Bull. de l'Acad. roy. de Belg.*, Classe des Sciences, p 175 (1921).



çant les pulsations ω et $\bar{\omega}_i$, soit par les longueurs d'onde, soit par les fréquences au moyen des formules

$$(66) \qquad \omega = \frac{2\pi c}{\lambda} \qquad \bar{\omega}_i = \frac{2\pi c}{\bar{\lambda}_i} \qquad \omega = 2\pi\nu\,;\ \bar{\omega}_i = 2\pi\bar{\nu}_i$$

Elle s'écrira par exemple :

$$(67) \qquad n^2 = 1 + \sum_i \frac{C_i \lambda^2}{\lambda^2 - \bar{\lambda}_i^2} \qquad \text{ou} \qquad n^2 = 1 + C\sum_{i=1}^{z} \frac{1}{\bar{\nu}_i^2 - \nu^2}$$

avec

$$(68) \qquad C_i = \frac{N' e_i^2 \lambda_i^2}{\pi m c^2} \quad \text{et} \quad C = \frac{N' e^2}{\pi m}$$

Ces formules, notamment les formules (67), sont connues sous le nom de formules de Ketteler-Helmholtz de la dispersion,

Si nous adoptons une formule semblable à (63) pour la polarisation due aux atomes, et en représentant par C_E et C_A les constantes relatives aux électrons et aux atomes constitutifs et proportionnelles aux éléments actifs (voir formule 59), nous pouvons considérer, en première approximation, la polarisation totale comme la somme des polarisations électroniques et atomiques et écrire

$$(69) \qquad P = P_E + P_A = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \sum \frac{C_E}{\bar{\nu}_E^2 - \nu^2} + \sum \frac{C_A}{\bar{\nu}_A^2 - \nu^2}$$

ν étant la fréquence incidente, ν_E et ν_A les fréquences propres ou de résonance des éléments constitutifs.

Dans la formule (69), la somme $P_E + P_A$ est donnée par une somme de termes du type $\frac{C_i}{\bar{\nu}_i^2 - \nu^2}$ On voit que toutes les fois que la fréquence incidente (ν) s'approche d'une fréquence propre (ν_i), il se produit dans la valeur de la polarisation, une brusque discontinuité

Nous avons représenté par P_i le terme $\frac{C_i}{\bar{\nu}_i^2 - \nu^2}$. La figure 2 représente une de ces discontinuités. Nous voyons que la polarisation P_i, lorsqu'on

s'approche de la fréquence de résonance, augmente quand la fréquence incidente est voisine et plus petite que cette fréquence de résonance propre. Elle diminue quand la fréquence incidente est voisine et supérieure à celle-ci. Ces résultats sont schématisés dans le graphique suivant :

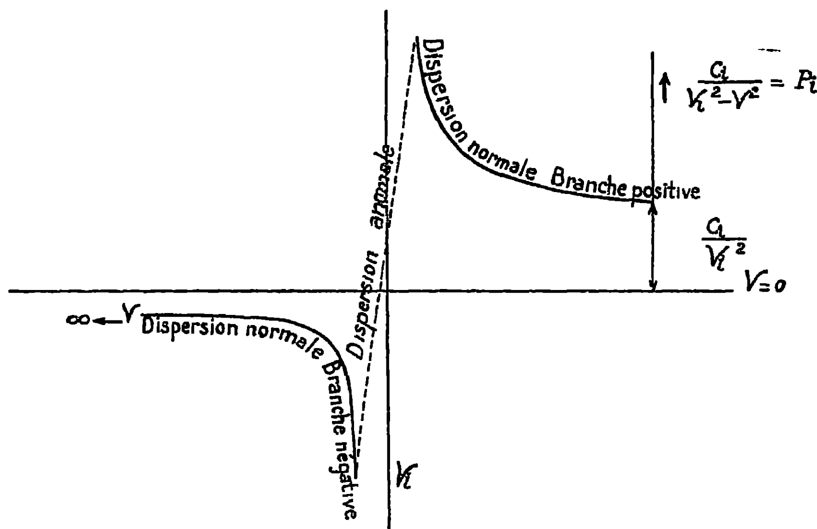


FIG. 2.

Les deux courbes, représentant la variation de P_i, sont des branches de dispersion normale. Nous appellerons la première la branche positive, la seconde la branche négative de dispersion normale. Dans la zone qui rejoint ces deux branches, la dispersion est anomale

Ces soubresauts de $P = P_i$ se reproduisent au passage de chacune des fréquences de résonance

La zone de dispersion anomale n'est pas représentée dans la formule (69) ; si on veut le faire, il suffira de retourner à la formule donnant la polarisation en fonction de l'indice complexe (60). L'introduction du terme de frottement a pour effet de prolonger d'une façon continue, à travers la bande d'absorption, la courbe de dispersion, qui sans cela serait discontinue. L'effet de ce terme est donc d'incurver les courbes dès que l'on s'approche près des fréquences de résonance, en les empêchant de tendre vers l'infini positif ou négatif et les obligeant au contraire à se rejoindre par la branche dite de dispersion anomale.

En partant de l'équation (60), on trouve entre les grandeurs n et α

qui entrent dans la valeur de l'indice de réfraction complexe $\mathfrak{N}$ les deux relations du type suivant (1) .

$$n^2 (1 - \alpha^2) = \sum \frac{c (\nu_i^2 - \nu^2) \nu_i^2}{(\nu_i^2 - \nu^2)^2 + g \nu^2 \nu_i^4} \tag{70}$$

$$2 n^2 \alpha = \sum \frac{C g \nu_i^4 \nu^2}{(\nu_i^2 - \nu^2)^2 + g \nu^2 \nu_i^4} \tag{71}$$

C′ est une constante liée au nombre d'électrons actifs et devant tenir compte de leur influence mutuelle ; g est une constante introduite pour exprimer la force retardatrice, l'énergie absorbée se transformant soit en frottement ou énergie de choc, soit en rayonnement par émission d'ondes électromagnétiques , ν sont les fréquences propres des divers éléments constitutifs.

Nous donnons dans les trois figures suivantes extraites de Goldham-

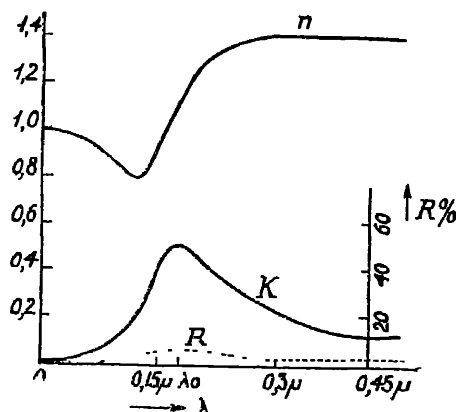


Fig 3.

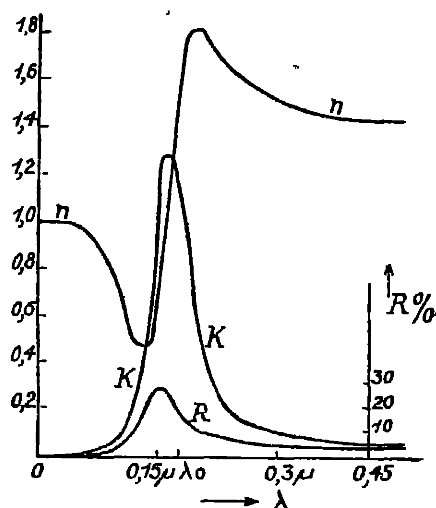


Fig. 4.

mer (2), les valeurs calculées de n, $k = n\alpha$ (3), et du pouvoir réfléchissant R; d'après ces formules, pour une substance idéale ayant une fréquence propre

(1) Cf. F. Jentzch, *Handbuch der physikalischen Optik*, *l. c.*, t. I, p 164
(2) D. A Goldhammer, *Dispersion und Absorption des Lichtes*, Teubner, Leipzig, 1913.
(3) $k = n\alpha$ = coefficient d'extinction.

de résonance égale à 173 2 m μ et pour laquelle C vaut 0.9. La constante g, qui a successivement les valeurs 196 dans la première figure, 19.6 dans

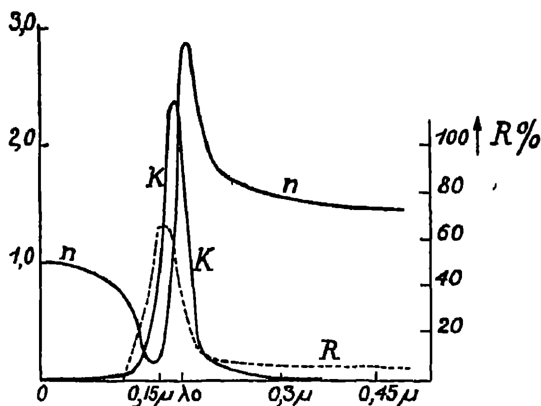


FIG 5.

seconde et 0.196 dans la troisième, correspond donc à un amortissement de plus en plus faible. Le pouvoir réfléchissant est donné par la relation.

$$R = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \qquad (72)$$

On voit que plus l'amortissement est faible, plus la bande d'absorption est étroite ; R, n et k ne passent pas simultanément par leur maxima.

3° ETUDE DE L'EFFET D'UN CHAMP ALTERNATIF SUR LES DIPOLES PERMANENTS (P_P) DES LIQUIDES — Nous avons fait remarquer déjà que, pour les liquides, le troisième passage de l'infrarouge au hertzien, contrairement à ce qui se passe pour les deux premiers, est progressif ; il correspond au moment où les dipoles permanents commencent à suivre les inversions du courant ; la fréquence au voisinage de laquelle ce passage se produit (ν_0) dépendant surtout, pour un diamètre donné des molécules portant les dipoles permanents, de la viscosité du milieu.

Nous nous proposons donc d'étendre au cas d'un champ alternatif la relation de Langevin-Debye (form 45) que nous avons donnée dans le cas d'un champ incident constant. Debye (1) lui-même a fait cette étude. En restant dans le cas général qui s'applique à la zone d'absorption il a trouvé des relations reliant ε, $\mathfrak{n}$ et α à ν qui rendent compte de l'ensemble des phénomènes Il exprime que la répartition des axes des dipoles qui

(1) Debye, *Handbuch der Radiologie, loc. cit*, p. 645

concourent à la polarisation est fonction du mouvement brownien et du champ extérieur Les oscillations de ces directions autour d'un axe fixe sont fonction de la température et de la viscosité du milieu. Il trouve ainsi que la répartition des dipoles orientés (f) dans un angle solide $d\,\Omega$ est donnée par

(73) $$f = A\left(1 + \frac{1}{1 + i\,\frac{\rho\nu}{2KT}}\,\frac{\mu}{KT}\,H\cos\theta\right)$$

Dans cette formule A est une constante, ν est la fréquence du champ alternatif $\vec{H}$ agissant sur le milieu, μ, K et T ont été déjà définis et $\rho = 8\pi\eta a^3$, η étant la viscosité du milieu et a le rayon moléculaire

Si le champ $\vec{H}$ était constant et se réduisait à $\vec{H}_0$, c'est-à-dire si ν était nul, la fonction f de répartition se réduirait à

$$f = A\left(1 + \frac{\mu}{KT}\,H_0\cos\theta\right)$$

Les oscillations du champ produisent donc dans le milieu des oscillations des dipoles caractérisées dans la formule (73) par le terme $1 + \frac{i\rho\nu}{2KT}$

Debye a introduit pour cette raison une nouvelle fréquence caractéristique du milieu, à savoir :

(74) $$\nu_0 = \frac{2KT}{\rho}$$

correspondant à un temps de relaxation

$$\frac{\rho}{2KT}$$

Avec ces notations, nous pourrons écrire pour le moment moyen d'un dipole

(75) $$\vec{\overline{m}}'' = \frac{1}{1 + i\,\frac{\nu}{\nu_0}}\,\frac{\mu^2}{3KT}\cdot\vec{H}$$

et par conséquent pour la polarisabilité γ

(76) $$\gamma = \frac{1}{1 + i\,\frac{\nu}{\nu_0}}\,\frac{\mu^2}{3KT}$$

On trouve donc pour la polarisation molaire totale :

$$(77)\quad P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\frac{M}{d} = \frac{\mathfrak{n}^2 - 1}{\mathfrak{n}^2 + 2}\cdot\frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3}N\gamma =$$
$$= \frac{4\pi}{3}N\left(\gamma' + \frac{1}{1 + i\frac{\nu}{\nu_0}}\frac{\mu^2}{2KT}\right)$$

Si $\nu = 0$ nous retrouvons la formule (45) ; si ν est très grand par rapport à ν_0, il ne reste que le terme en γ' correspondant à $(P_E + P_A)$ Dans le domaine de fréquence intermédiaire $\mathfrak{n}$ se décompose en une partie réelle et une partie imaginaire (form. 46) et $\mathfrak{n}$ et α peuvent être considérés comme fonction de la fréquence ; $\mathfrak{n}$ étant donné, on calcule facilement les valeurs de α ainsi que son maximum.

On peut également calculer la valeur de $\mathfrak{n}$ dans la zone d'absorption, étant donné les valeurs de n, d'une part dans le domaine $P_E + P_A$ (n_∞), d'autre part, dans le domaine $P_E + P_A + P_P$ (n_0), et en outre la valeur de la viscosité η et le rayon de la molécule a.

Tous calculs faits, Debye trouve la relation suivante qui a été confirmée expérimentalement.

$$(78)\quad \mathfrak{n}^2 = (1 - i\alpha)^2 n^2 = \left[\frac{\left(\frac{n_0^2}{n_0^2+2}\right)^2 + \frac{\nu^2\rho^2}{K^2T^2}\left(\frac{n_\infty^2}{n_\infty^2+2}\right)^2}{\left(\frac{1}{n_0^2+2}\right)^2 + \frac{\nu^2\rho^2}{K^2T^2}\left(\frac{1}{n_\infty^2+2}\right)^2}\right]^{\frac{1}{2}}\cos^2\frac{\varphi}{2}$$

dans laquelle il nous reste à définir

$$(79)\quad \varphi = \frac{\nu\rho}{KT}\frac{n_0^2+2}{n_\infty^2+2}\,\frac{1 - \frac{n_\infty^2}{n_0^2}}{1 + \frac{\nu^2\rho^2}{KT}\left(\frac{n_0^2+2}{n_\infty+2}\right)^2\frac{n_\infty^2}{n_0^2}}$$

et où, ν_0 a été remplacé par sa valeur donnée dans la formule (74) ;

4° Représentation schématique des dispersions de P, n et α dans les liquides. — Nous avons montré dans les paragraphes précédents

que la polarisation molaire totale, pour un milieu ayant des dipoles permanents est donnée approximativement par l'équation :

$$(80) \quad P = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \sum \frac{c_E}{\bar{\nu}_E^2 - \nu^2} + \sum \frac{c_A}{\bar{\nu}_A^2 - \nu^2} + \frac{4\pi}{3} N \frac{\mu^2}{3KT} \cdot \frac{1}{1 + i\frac{\nu}{\nu_0}}$$

Les valeurs déduites des formules précédentes ont servi à construire les graphiques suivants (fig. 6) qui représentent la dispersion des polarisations. Nous n'avons tenu compte, dans chacune des deux premières zones de résonance, que d'une fréquence de résonance. Les absorptions correspondantes aux diverses zones de résonance ont été indiquées.

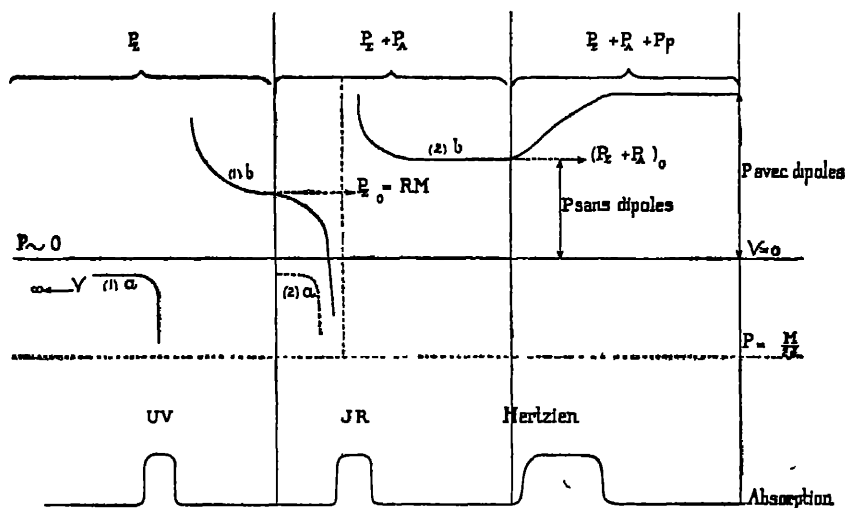


Fig. 6.

Le terme électronique $\frac{C_E}{\bar{\nu}_E^2 - \nu^2}$ donne une courbe de dispersion normale négative, (1) *a*, qui représente la variation de la polarisation dans le domaine des rayons X, et une courbe de dispersion normale positive, (1) *b*, qui représente la dispersion de la polarisation jusqu'à la fin du visible ; celle-ci est donc représentée par la première moitié de la courbe en S reliant les zones d'absorptions ultra-violettes et infrarouges. Le terme électronique permet aussi de calculer la valeur extrapolée de $P_{E_0} = R M_0$ Le terme atomique ajouté au terme électronique donne une courbe de dispersion normale négative, (2) *a*, qui représente la dispersion de la polarisation dans le début de

l'infrarouge et qui forme donc la deuxième moitié de la courbe en S, dont nous parlons ci-dessus, et une courbe de dispersion normale positive, (2) *b*, qui représente la dispersion de la polarisation dans l'infrarouge lointain, passé la zone d'absorptions atomiques. La somme de ces deux premiers termes est égale à $(P_E + P_A)_0$

Le troisième terme donne le passage progressif et continu du début du hertzien.

La courbe des indices est pour les mêmes domaines de fréquence semblable à celles des polarisations, sauf que *n* est toujours positif s'il y a de la lumière transmise.

Nous donnons ci-dessous deux courbes d'indice qui se suivent dans le domaine des fréquences.

La première (fig. 7) est la dispersion d'une substance idéale n'ayant pas

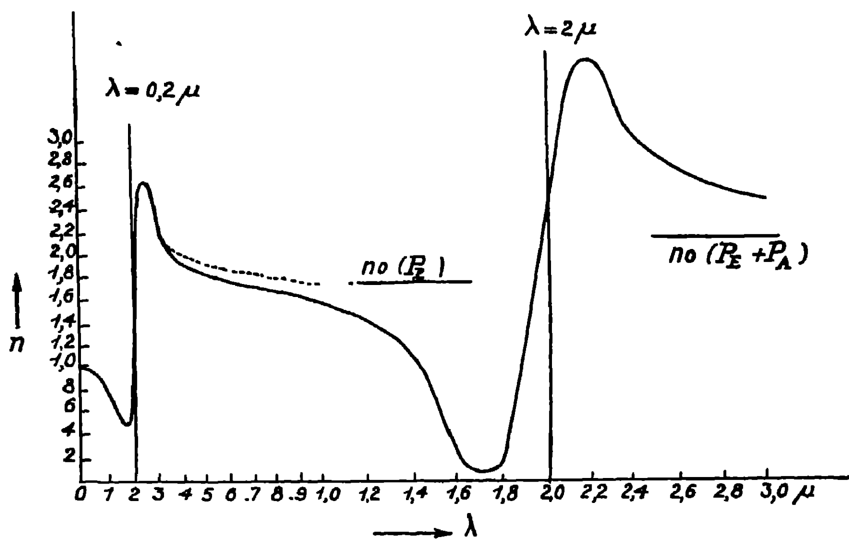


FIG. 7 (1)

de dipoles permanents et ayant une fréquence propre électronique à $\lambda = 0{,}2\ \mu$ et une fréquence propre atomique à $\lambda = 2\ \mu$, calculée d'après la formule (67)

$$n^2 - 1 = \sum \frac{C_i \lambda^2}{\lambda^2 - \bar{\lambda}_i^2};$$

(1) F. Jentsch, *Handbuch d. Physikal, Optik. loc. cit.*, p. 168,

C_B a été supposé égal à $C_A = 2$. La ligne pointillée donne l'allure qu'aurait la dispersion de l'indice s'il n'y avait pas d'absorption atomique ; c'est donc la valeur n_0 pour le domaine P_B, dont nous aurons besoin pour faire le bilan des participations électroniques et atomiques dans la valeur de l'indice pour le domaine hertzien. La ligne n_0 $(P_B + P_A)$ représente la valeur limite vers laquelle n tend, loin de la fréquence de résonance Les courbes de dispersion anomale ne sont pas représentées dans la formule.

La figure suivante (fig 8) représente la dispersion de l'indice d'une subs-

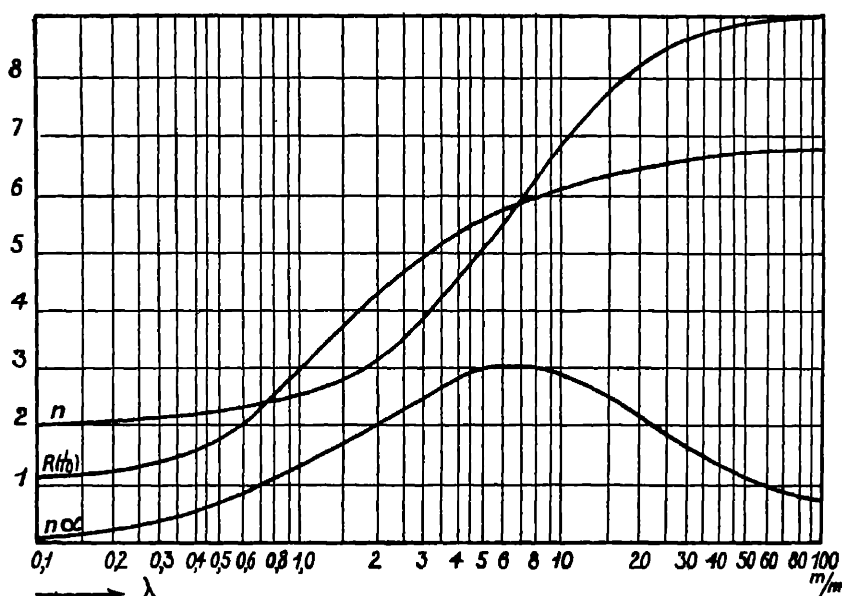


FIG. 8 (2).

tance idéale à l'instant où les dipoles permanents commencent à participer à l'exaltation de l'indice Il faut donc se représenter une courbe semblable à celle de la figure 7 qui viendrait se raccorder du côté des petites longueurs d'ondes, à la courbe de la figure 8. Les électrons et les atomes concourent déjà à la valeur de l'indice. La dispersion est calculée d'après la formule (78) dans laquelle $n_\infty^2 = 4$ et $n_0^2 = 80$.

Dans ce graphique sont représentés également la dispersion du pouvoir réfléchissant (R) et du coefficient d'extinction ($n\alpha = k$).

(2) H. Rubens, *Verh der deutsch Phys Ges.*, **17**, 235, 1915

E) **Autres expressions de la polarisation.** — Milieux sans dipoles permanents (P_E et P_A seulement).

Les valeurs de la polarisation que nous avons données dans les formules (23) et (45) en posant dans cette dernière ainsi que dans la formule (59-60) $\gamma'' = o$ pour les milieux non polaires, supposent que P_E ou $P_E + P_A$ sont indépendants de la température ; autrement dit, que n et ε ne dépendent que de $\frac{1}{d}$ et qu'en faisant varier la pression ou la température, la densité variant avec celles-ci, les valeurs des polarisations doivent rester constantes

Dans un premier groupe d'autres expressions, on considère également la polarisation comme étant simplement fonction de l'indice et de la densité (1). Citons les formules de :

(81) Newton-Laplace $$P = \left(\frac{n^2 - 1}{d}\right) M$$

(82) Beer-Landolt, Dale-Gladstone $$P = \left(\frac{n - 1}{d}\right) M$$

(83) Eykman $$P = \frac{n^2 - 1}{n + 0,4} \frac{M}{d}$$

(84) Lichtenecker $$P = \frac{M}{d} \log n$$

Pour les détails, nous renvoyons à la littérature citée, ces formules, les unes empiriques, les autres reposant sur des bases théoriques, n'ajoutant rien d'essentiel à ce que nous avons exposé

Remarquons que la formule de Newton-Laplace, pour le cas des gaz où n est très peu différent de 1, peut remplacer la formule de Lorentz-Lorenz.

Les résultats expérimentaux, ont montré que P_E et $P_E + P_A$ ne sont pas toujours indépendants de la température et de la pression ; ce n'est que dans le cas où le nombre de molécules par unité de volume reste constant (densité constante) et dans le cas de milieux très dilués (gaz sous faible pression), que les polarisations sont indépendantes de la température , d'où l'établissement d'un second groupe d'expressions qui tient compte d'autres facteurs que les précédentes

La formule de Wiener (2) s'occupe de la forme des éléments constitutifs.

(1) Cf G Jaeckel, *Die Brechungsindices in physik chem Beziehung Handbuch der Physikalischen Optik*, *loc cit*, p 187 ; Eykman, *Rec Trav chim.* 14, 185, 1895.

(2) O Wiener *Abh d. Sächs Gesell d Wiss.*, **32**, 509 (1912)

Wiener considère le cas général des milieux divisés, les substances homogènes formant un cas particulier dans lequel le solvant est l'éther, le milieu divisé la matière. Il arrive à la formule

(85) $$\frac{\varepsilon - \varepsilon_u}{\varepsilon + u} \cdot \frac{M}{d} = P$$

où ε est le p i s. du corps divisé, ε_u celui du solvant (donc 1 pour l'éther) et u une grandeur variable à laquelle il donne le nom de « coefficient de forme » La valeur de u varie avec la position relative par rapport aux lignes de force du champ électrique des surfaces de séparation des particules formant le milieu divisé Lorsque les particules sont sphériques et isotropes, $u = 2$ et nous retombons sur la formule de Lorentz-Lorenz. Cette formule, pas plus que celles du premier groupe, n'est suffisante pour représenter l'ensemble des résultats expérimentaux. En effet, jusqu'à présent, nous avons considéré dans les formules (23) et (45) l'action d'un champ extérieur sur un dipole quelconque, dans l'équation 59-60, le terme de frottement exprime dans une certaine mesure l'influence qu'exercent les dipoles les uns sur les autres, donc celle des forces de couplage qui entraînent une modification de la pulsation propre d'où l'apparition d'une pulsation modifiée $\overline{\omega}_j$ (form 61) Les couplages sont en rapport avec les conditions que l'équation d'état fait connaître. Exposons brièvement la théorie des diélectriques de Clausius-Mosotti qui forme en quelque sorte une liaison avec la théorie des équations d'état *Nous verrons ainsi pourquoi les différentes formules que nous avons données pour la polarisation, pas plus que les équations d'état ne sont bonnes dans tous les cas* La théorie de Clausius Mosotti (1) ne considère que le cas des molécules sans dipoles permanents Un champ électrique de résultante R appliqué à une molécule supposée sphérique de rayon a lui donne un moment électrique induit m qui disparaît avec le champ D'après les lois de l'électrostatique, $m = a^3 R$, formule dans laquelle a^3 (voir form 15) est ce que nous avons appelé la déformabilité γ (2) ; grâce à (23) on obtient

(86) $$P = \frac{4\pi}{3} N a^3$$

La polarisation molaire, telle que nous l'avons toujours envisagée, est une grandeur dont les dimensions sont celles d'un volume Ici nous trouvons

(1) Voir par exemple l'exposé de cette théorie par P Debye, *Handbuch der Radiologie, loc cit*, p. 606

(2) Il s'agit de γ' seulement.

une valeur de P qui est le volume occupé par les molécules dans une moléculegramme. Appelons Ω le vrai volume des molécules dans une moléculegramme, P sera égal à Ω et la mesure de $P_E + P_A$ se ramène alors, en première approximation, à la mesure directe du volume des molécules. Or, dans le domaine tout à fait différent des équations d'état, on calcule le volume occupé par les molécules en les considérant comme sphériques, par exemple, dans l'équation de Van der Waals, applicable seulement aux milieux dilués, nous avons

$$(87) \qquad \left(p + \frac{a}{v^2}\right)\left(v - b\right) = RT$$

b est égal à 4 fois le volume occupé par les molécules d'une moléculegramme, b se calcule d'après les données critiques ; la méthode la plus simple est de partir de la densité critique d_k, le volume moléculaire critique est alors égal à $\frac{M}{d_k}$ et $V_k = 3\,b = 12\,\Omega$ d'où

$$(88) \qquad P = \frac{b}{4}$$

D'autre part, dans l'équation de Van der Waals, le terme a/v^2 représente l'attraction exercée par les molécules les unes sur les autres et venant s'ajouter à la pression p Cette attraction, d'origine électrique, s'appelle pression interne

La cause de cette pression interne est analogue à celle de la variation des fréquences propres électroniques, due au couplage, dont Lorentz tient compte implicitement (ω_i devient $\overline{\omega_i}$). Cette variation de périodes est fonction de la distance qui sépare les atomes, donc du nombre N' d'éléments constitutifs par unité de volume.

Les formules de Van der Waals et de Lorentz ne s'appliquent rigoureusement qu'aux milieux *dilués*, là où la distance séparant les atomes est grande On peut supposer que les mouvements des électrons dans un atome *isolé* sont indépendants de la température. Cette hypothèse permet d'imputer tous les écarts entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques de la polarisation électronique, aux phénomènes de couplage Les expériences de Sanger sur des gaz, dans le domaine $P_E + P_A$, N' restant constant (1) ont montré que les phénomènes dus au couplage eux-mêmes ne

(1) Voir page 98.

sont que très peu influencés par la température Cependant, pour de grands écarts de température, il pourrait n'en être pas ainsi, car une fois que l'atome n'est plus isolé, la température a un certain effet indirect sur les mouvements des électrons périphériques, puisque, par suite des chocs des atomes les uns contre les autres, l'ionisation peut résulter de l'effet thermique seul On voit, par ce qui précède, que les raisons qui ont amené les théoriciens à introduire des termes correctifs à la formule de Van der Waals lorsque le milieu n'est plus infiniment dilué, sont celles qui les ont incités à en introduire dans la formule de Lorentz de la dispersion. Ainsi la formule d'Henriot (1) généralise la formule (61) en considérant que le couplage vaut

$$\frac{4\pi}{3}\frac{N'e^2}{m}[1+\varphi(N')] \tag{89}$$

l'auteur est amené à prendre pour la fonction φ la valeur $-\frac{N'}{N'_0}$; N'_0 étant le nombre d'atomes par centimètres cube correspondant à leur empilement régulier. Nous voyons qu'il considère le couplage comme indépendant de la température ; il est amené ainsi à trouver l'expression suivante de la polarisation :

$$N'\frac{n^2+2}{n^2-1}-\frac{N'^2}{N'_0}=\frac{3m}{4\pi e^2}(\omega_1{}^2-\omega^2) \tag{90}$$

Pour déterminer cette fonction de N' expérimentalement, on peut faire des mesures d'indices correspondant à différentes densités ; on pourrait également mesurer le déplacement des têtes de bandes d'absorptions électroniques d'une vapeur, provoqué par variation de pression et comparer les $\varphi(N')$ que l'on trouverait ainsi avec ceux trouvés par les mesures d'indices.

Lundblad (2), en tenant compte des actions réciproques des électrons, a établi de son côté une formule de la dispersion renfermant, outre les fréquences propres des électrons, des fonctions des distances intramoléculaires. Inversement, des mesures de dispersion lui ont permis de trouver pour ces distances, dans le cas de la molécule d'hydrogène, des nombres en assez bonne concordance avec ceux trouvés par d'autres méthodes Cet auteur remarque aussi que la notion d'alvéole sphérique, qui nous avait servi dans l'établissement de nos formules fondamentales, doit être généralisée

(1) E Henriot, cité p 28.
(2) R. Lundblad, *Zeitsch f. Phys*, 5, 349, 1921

et que la surface sphérique limitant cet alvéole doit être remplacée dans chaque cas par une autre plus directement rattachée à l'allure physique de la molécule, comme le voulait Wiener.

Pour le cas d'une molécule supposée ne renfermer que deux électrons *dispersifs* actifs, il obtient la formule suivante :

$$(91) \qquad \frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{N}=\frac{4\pi}{3}\frac{2}{J}\frac{1-\xi}{(1-\xi-2\xi^2)+\dfrac{2\xi N' L}{J}}$$

où J est une fonction de ω et ω_i qui généralise l'expression $\frac{m}{e^2}(\omega_i^2 - \omega^2)$ On a posé

$$(92) \qquad \xi=\frac{1}{J r_{12}^2},$$

r_{12} est la distance entre les deux électrons « dispersifs » L est une constante et N' est le nombre de molécules par centimètre cube On voit que cette formule tend vers celle de Lorentz-Lorenz (form. 23) lorsque ξ tend vers 0.

La formule (91) peut aussi se mettre sous la forme

$$(93) \qquad \frac{n^2-1}{n^2+u}\cdot\frac{1}{N}=\frac{\frac{4\pi}{3}(1-\xi)-L\xi}{1-\xi-2\xi^2}\frac{2}{J};$$

u est un nombre toujours plus grand que 2 que nous avons appelé coefficient de forme Dans le cas où $\xi = 0$, la formule (93) est analogue à celle trouvée précédemment par Wiener

Enfin en posant

$$(93') \qquad S=\frac{N}{M}\frac{4\pi(1-\xi)}{1-\xi-2\xi^2}\frac{2}{J},\ b=\frac{N}{M}\frac{\frac{4\pi}{3}(1-\xi)-L\xi}{1-\xi-2\xi^2}\frac{2}{J}$$

Cette formule peut encore se mettre sous la forme

$$(94) \qquad (n^2-1)(v-b)=S$$

où v est le volume spécifique Cette dernière forme avait été empiriquement trouvée par Klein qui supposait en outre S inversement proportionnel à la température (1)

(1) Klein, Med Vet. Akad. Nobel Inst., 3, 24, (1918).

Les raisonnements que nous avons faits jusqu'ici se rapportent surtout au domaine de la P_E. En appliquant toutes les formules qui en découlent au domaine $P_E + P_A$, on fait implicitement une nouvelle hypothèse : on étend aux mouvements de vibration des atomes les considérations émises pour les mouvements des électrons.

Enfin, l'expérience a prouvé que *lorsqu'il y a des ions dans le milieu considéré* les forces de couplage ne sont pas seulement proportionnelles au nombre N′ des molécules par unité de volume ; en effet, les ions se polarisent mutuellement de façon différente suivant leur charge et leur diamètre, et il peut en résulter une augmentation ou une diminution de la valeur que prendrait la polarisation, si elle n'était fonction que du nombre N′. Nous en verrons des exemples dans le quatrième chapitre de cet exposé.

F) **Différentes espèces de vitesse des ondes électromagnétiques** (1) — Comme nous le verrons dans le troisième chapitre on a trouvé, en étudiant expérimentalement l'indice de réfraction d'un milieu pour les fréquences voisines des fréquences de résonance des éléments qui le constituent, des valeurs différentes suivant les méthodes de mesure employées ; près de ces fréquences de résonance, on a trouvé les valeurs de l'indice plus petites que l'unité, comme si, n valant $\frac{c}{v}$ la vitesse de l'onde dans le milieu y était plus grande que dans le vide. L'explication de ces phénomènes se trouve dans le fait qu'il faut considérer plusieurs espèces de vitesses lorsque l'on étudie la propagation d'une onde ou d'un système d'ondes électromagnétiques.

Nous avons déjà fait remarquer qu'une onde électromagnétique non hertzienne n'est jamais strictement monochromatique et nous avons admis que nous l'appellerions ainsi si elle donnait au spectrographe une raie fine unique. Un spectre plus étalé montrerait cependant que cette raie fine couvre un certain domaine de longueurs d'onde, très petit toutefois. Considérons les longueurs d'ondes extrêmes de ce domaine, soit λ_1 et λ_2. Si ce domaine se trouve dans une région du spectre éloigné d'une fréquence propre du milieu traversé, les effets de ces ondes extrêmes sur la matière seront à peu près équivalents, ce qui se traduira par des vitesses de propagation identiques dans le milieu. Mais si la raie se trouve au voisinage immédiat ou même dans une de ces zones d'absorption, on conçoit que les vitesses de propagation des ondes extrêmes λ_1 et λ_2 seront relativement très différentes, les effets provoqués dans la matière pouvant être très

(1) Voir par exemple, L. Brillouin, *La Théorie des Quanta et l'atome de Bohr*, Conférences-rapport sur la Physique, série 1, vol. 2 (1922), Paris F. Jentsch, *Handbuch der physikalischen Optik, loc cit.*, p. 156 et F Auerbach, *idem*, p. 82

différents Appelons ces vitesses v_1 et v_2 Nous nous trouvons donc en présence de deux systèmes d'ondes de longueurs d'onde et de vitesses peu différentes Ces deux ondes se composeront et l'onde résultante aura une amplitude égale à la somme des amplitudes des ondes composantes, maximum lorsque celles-ci seront en phase, et nulle lorsqu'elles seront en opposition. Si nous schématisons comme précédemment les ondes par des sinusoïdes, nous aurons la représentation suivante :

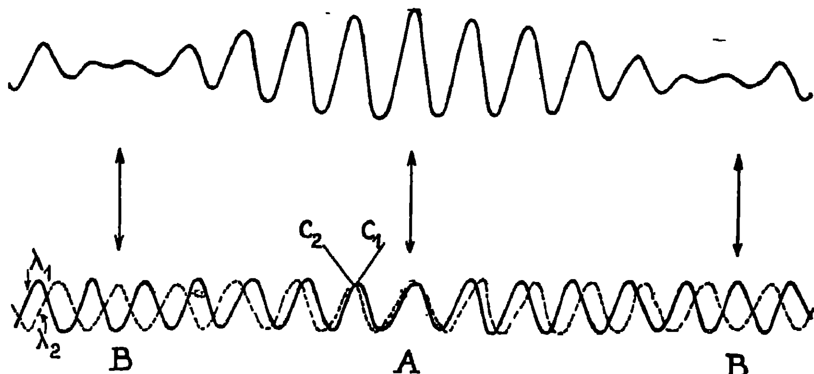


FIG 9

Dans cette figure, la ligne pleine représente l'onde de longueur d'onde λ_1, la ligne pointillée représente celle de longueur d'onde λ_2 Nous avons supposé $\lambda_1 < \lambda_2$ La ligne supérieure unique représente l'onde résultante. On remarque qu'en A les ondes sont en phase, et qu'en B, elles sont en opposition Disons aussi que les ondes individuelles ne doivent pas être plus considérées comme détruites, que des rayons lumineux faibles traversant un faisceau de lumière intense ; lorsque une interférence se produit, elle se produit en un point . et les ondes continuent à se propager après l'interférence comme si elles ne s'étaient pas rencontrées.

Nous allons voir maintenant qu'il y a lieu de considérer dans l'onde résultante plusieurs sortes de vitesses

Supposons que dans le domaine λ_1, λ_2 le milieu que nous considérons soit dispersif, c'est-à-dire que v_1 soit différent de v_2. Supposons $v_2 > v_1$, ce qui est le cas de la dispersion normale Le point d'amplitude maximum se déplace avec une vitesse moins grande que celles de chacune des ondes composantes et tous les autres points de moindre amplitude en sont solidaires En considérant tous les points se trouvant entre deux points d'amplitude nulle (ou nœuds d'amplitude) et en appelant l'ensemble de ce phénomène ondulatoire, *battement*, nous pourrons dire que les battements se pro-

pagent moins vite que les ondes composantes. On appelle *vitesse de groupe*, la vitesse de propagation de ces battements en opposition avec la *vitesse de phase* des ondes composantes ; cette dernière est le quotient de la distance de deux points se trouvant consécutivement à la même phase du mouvement ondulatoire par le temps nécessaire au second point pour occuper la place occupée précédemment par le premier; cet intervalle de temps est la période de l'onde. Si nous avions supposé $v_2 < v_1$, ce qui est le cas de la dispersion anomale, nous aurions trouvé une vitesse de groupe plus grande que les vitesses de phase des ondes composantes.

Si le milieu considéré avait été le vide ou n'était pas dispersif, nous aurions $v_1 = v_2$ et les battements se seraient propagés à cette même vitesse. Pour un milieu non dispersif, la vitesse de groupe est donc identique à la vitesse de phase

Il faut enfin remarquer que la mesure de la vitesse de phase doit se faire dans la direction de propagation de l'onde En effet, dans toute autre direction, la longueur d'onde restant la même, le chemin parcouru par l'onde est plus grand ; on pourrait dire que la vitesse de phase dans la direction de propagation est la projection des vitesses de phase dans les autres directions

La relation entre la vitesse de groupe (v_g) et la vitesse de phase (v) a été établie par Lord Rayleigh de la façon suivante : Prenons le cas où $\lambda_2 > \lambda_1$ et où $v_2 > v_1$ c'est-à-dire $\frac{dv}{d\lambda} > o$ (cas de dispersion normale)

Considérons les deux sommets voisins (fig 9) C_2 et C_1 précédant immédiatement le sommet où les deux ondes sont en concordance (A) La distance qui les sépare est $\lambda_2 - \lambda_1$. Si l'onde se propage de gauche à droite, v_2 étant plus grand que v_1, C_2 tend à se rapprocher de C_1 avec la vitesse relative $v_2 - v_1$.

Soit t le temps nécessaire pour que C_2 rattrape C_1, on aura alors la relation

$$(v_2 - v_1)\, t = \lambda_2 - \lambda_1 \tag{95}$$

En supposant les deux ondes très voisines, tant au point de vue des vitesses que des longueurs d'onde et en passant à la limite, on peut écrire :

$$t = \frac{1}{\frac{dv}{d\lambda}} \tag{96}$$

Pendant ce temps t, le battement a reculé d'une longueur d'onde, alors

que la limite des ondes composantes a avancé de $v\, t$. Le maximum du battement a donc en réalité avancé dans la direction de propagation de

$$(97) \qquad v\,t - \lambda = \left(v - \lambda \frac{d\,v}{d\,\lambda}\right) t$$

En divisant la distance $vt - \lambda$ par le temps t nécessaire à la parcourir, on trouve la vitesse de groupe

$$(98) \qquad v_g = v - \lambda \frac{v\,d}{d\,\lambda}$$

Nous verrons dans le troisième chapitre la confirmation expérimentale de cette relation.

Comme nous l'avons dit au début de ce paragraphe, dans le voisinage d'une bande d'absorption du côté des grandes fréquences et dans la bande d'absorption même, l'indice de réfraction, pour certains milieux peut devenir plus petit que l'unité ; dans ce cas la vitesse de phase est plus grande que la vitesse de la lumière dans le vide (c).

On peut se faire une idée assez précise de ce phénomène en se figurant que la sinusoïde qui schématise l'onde, se déplace tout entière, en bloc, avec une vitesse plus grande que c.

Le fait que la vitesse de phase est plus grande que c, ne veut pas dire que la lumière se propage plus rapidement que dans le vide. En effet, en dehors des vitesses de groupe et de phase, il faut considérer, pour l'onde, la vitesse de signal du front de l'onde et la vitesse du transport de l'énergie Toutes deux ne peuvent dépasser la vitesse de la lumière.

La vitesse de signal du front de l'onde se définit comme le quotient de la distance entre deux points successivement atteints par le front de l'onde, par le temps nécessaire pour passer de l'un à l'autre Lorsqu'on considère à un certain point de l'espace la vitesse de phase ou la vitesse de groupe d'une onde, la vitesse de signal n'existe plus puisque cette onde est déjà alors un phénomène entretenu Comme l'a montré Sommerfeld (1), la polarisation d'un milieu matériel n'étant provoquée qu'au moment du passage du front de l'onde, celui-ci ne peut encore subir de réaction de la part du milieu qu'il traverse et sa vitesse sera donc la même que dans le vide Ce n'est qu'après que la polarisation aura atteint un certain seuil, que l'indice variera pour atteindre sa valeur caractéristique propre à la fréquence et au milieu considérés.

(1) A. Sommerfeld, *Ann. d Phys.*, **44**, 177, 1914.

La vitesse de transport de l'énergie, peut se définir comme suit : l'intensité I de l'onde se mesure par l'énergie transportée en une seconde à travers une surface unité normale au rayon; la vitesse de transport de l'énergie est le rapport de cette intensité à la densité de l'énergie $\left(U = \frac{I}{\rho}\right)$. Nous savons que cette densité de l'énergie est donnée par la théorie électromagnétique classique : elle vaut, dans le vide, en unités rationnelles, la somme des carrés du champ électrique et du champ magnétique. La vitesse de transport de l'énergie (U) passe par un minimum au moment d'une absorption.

CHAPITRE III

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA RÉFRACTION ET DE LA POLARISATION DES CORPS PURS NON IONISÉS

Nous avons montré dans le chapitre précédent quelles étaient les relations donnant les indices de réfraction et la polarisation d'un milieu en fonction des grandeurs caractéristiques de celui-ci (1). Voyons jusqu'à quel point elles sont confirmées par l'expérience Nous traiterons des *corps purs non ionisés et non conducteurs métalliques*. Le cas, par exemple, des solides cristallins où les atomes sont à l'état d'ions rentrera dans l'étude des milieux ionisés qui se fera dans le quatrième chapitre

Nous envisagerons successivement les polarisations dues aux électrons, aux atomes et aux dipoles permanents. Les fréquences pour lesquelles ces divers éléments constitutifs commencent à être polarisés sont variables d'un corps à l'autre et, pour un même milieu, peuvent varier sous l'influence de divers facteurs, tels que l'état d'agrégation, la température, ou la pression. C'est pourquoi nous avons basé le classement des résultats expérimentaux d'après les catégories d'éléments constitutifs qui étaient polarisés, la valeur de l'indice de réfraction étant une conséquence de cette polarisation.

A) *Polarisation électronique*

1° Branche négative de la courbe de dispersion normale (Domaine des rayons X) (2)

Nous définirons le domaine des rayons X en disant qu'il est compris entre les fréquences les plus grandes et le début de la zone d'absorptions électroniques. Pour employer la terminologie définie précédemment, nous dirons

(1) Sans tenir compte des ions et électrons libres.

(2) Cf A M Mac-Mahon, *Journ Franklin Inst.*, vol. 202, 1926, p. 637 — *La Physique des rayons X*, par MM Ledoux-Lebard et Dauvillier, Paris, Gauthier-Villars, 1921. — A E. Lindh, *Bericht über die Entwickelung der Röntgenspektroskopie*, 1921-1925, *Phys. Zeit*, **28**, 24, 1927.

qu'il correspond à la branche négative de la courbe de dispersion normale électronique Il est donc limité du côté des petites fréquences par le début du domaine d'absorptions où les fréquences de l'o é incidente entraînent les changements des niveaux d'énergie des électrons *périphériques*.

Au début de l'étude des rayons X, on croyait que ceux-ci n'étaient pas réfractés par la matière, et les mesures les plus précises donnaient pour l'indice de réfraction la valeur 1. Plus tard, lorsque expérimentalement on eut trouvé que les indices dans ce domaine ont une valeur plus petite que l'unité et qu'une dispersion de la réfraction des rayons X eut été constatée, on fit appel à la formule de dispersion de Lorentz. Les rayons X ne provoquant pas de polarisation atomique et n'ayant pas d'influence sur les dipoles permanents, cette formule, en ne tenant compte que du terme électronique, devait être suffisante La valeur théorique de la réfraction dans le domaine des rayons X a été ainsi calculée au moyen d'une formule analogue à (67) simplifiée pour le cas de fréquences incidentes très grandes et pour les éléments légers. En appelant Z le nombre atomique et en négligeant dans cette formule les ν_i^2 des électrons périphériques en présence de ν^2 cette formule devient, en supposant le second terme du second membre, très petit par rapport à 1

$$n = 1 - \frac{1}{2} \frac{N e^2 Z}{\pi m \nu^2} \tag{99}$$

Tous les termes $\frac{N e^2}{\pi m (\nu_i^2 - \nu^2)}$ deviennent en effet identiques grâce à cette approximation et sont au nombre de Z

Cette formule qui donne la dispersion normale pour les rayons X a été soumise au contrôle expérimental par trois groupes de méthodes différentes Lorsque les mesures ont été plus précises, on a remarqué que les résultats expérimentaux s'écartaient des résultats calculés par cette dernière formule, aux environs des fréquences propres des électrons K et L de la matière traversée On conçoit qu'il doit en être ainsi, étant donné que c'est pour ces fréquences que les approximations faites plus haut sont les plus grossières.

En tenant compte de ces électrons, l'équation (99) a été modifiée soit en introduisant des termes analogues à ceux de la formule de Lorentz correspondant aux fréquences propres des électrons K et L, ou des termes d'un type différent Mais l'allure des courbes expérimentales des dispersions de la réfraction et de l'absorption s'écarte encore sensiblement de l'allure de celles qui sont calculées d'après ces différentes modifications de la formule (99).

Ainsi la figure suivante donne pour le cuivre la dispersion de tg ($2\,\theta_0$) trouvée expérimentalement par R. Forster (1) au voisinage de la zone d'absorption de l'électron K. On pourra comparer sa courbe aux courbes théoriques calculées en introduisant dans la formule (99) des termes du type de la formule de Lorentz ou de celle de Kallmann et Mark (2), θ_0 vaut $90^o - i$, i étant l'angle d'incidence ; $tg\ 2\,\theta_0$ est en relation simple avec l'indice n ou la grandeur $\delta = 1 - n$; en effet $tg\ 2\,\theta_0 = \sqrt{8\delta}$.

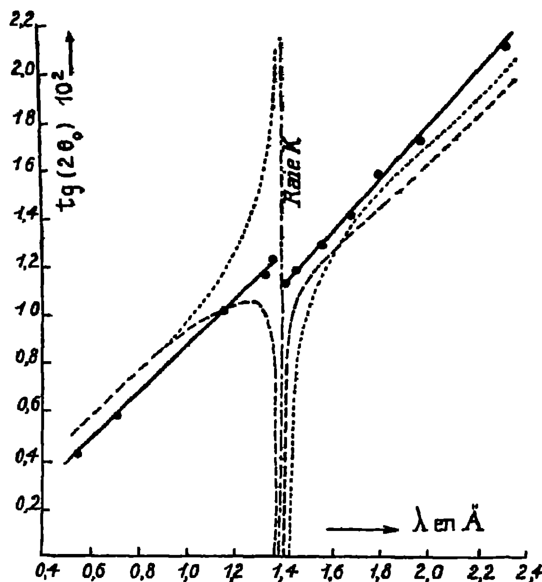


FIG 10.

Nous exposerons très sommairement les trois méthodes principales de mesures de la réfraction dans le domaine des rayons X :

1° Mesures de l'indice d'après les déviations de la loi de Bragg concernant la réflexion par les cristaux

On connaît le mécanisme de la réflexion d'une onde électromagnétique par les cristaux Tout se passe comme si chacun des nœuds du réseau émettait, lorsqu'il est heurté par l'onde, une radiation de même longueur d'onde que l'onde incidente et en phase avec elle, ces radiations émises interfèrent et Bragg a établi les conditions nécessaires pour qu'il y ait des ondes réfléchies Si l'on fait varier l'angle d'incidence (i) du rayon de lumière monochromatique de

(1) R. Forster, *Helvetica Physica Acta*, **1**, 18, 1928.
(2) H. Kallmann et H Mark, *Ann. d Phys*, 82, 601, 1921.

façon à ce que son sinus prenne une valeur double, triple, etc., de la première valeur pour laquelle on obtient une faisceau réfléchi on observe successivement les réflexions du deuxième, du troisième et du $p^{\text{ième}}$ ordre de la radiation λ. La loi de Bragg peut s'écrire

$$p\,\lambda = 2\,D\,\sin i \tag{100}$$

où D est la constante du réseau.

Cette loi a été établie sans tenir compte de la réfraction. Si les rayons X sont réfractés, elle devient

$$p\,\lambda = 2\,D\,\sin i\left(1 - \frac{\delta}{\sin^2 i}\right) \tag{101}$$

avec $\delta = 1 - n$.

Un grand nombre d'expérimentateurs ont mesuré [(1) à (5)] ce terme correctif à apporter à la loi de Bragg, d'où ils déduisaient l'indice de réfraction. Ils ont calculé ensuite les valeurs de $\delta = 1 - n$ d'après la formule (99) et d'après la formule (99) modifiée en tenant compte des fréquences propres des électrons des couches profondes. Le tableau suivant donne quelques-uns des résultats obtenus :

TABLEAU 2

Substances	λ en A	$\delta\ 10^6$ obs	$\delta\ 10^6$ calculé d'après form (99)	form modif.
Calcite (6)	0.707	2.03	1.91	
Pyrite (7).........	0.631	2.82	2.62	2.64
—	0.707	3.35	3.29	3.31
—	1.39	13 2		13.53
—	1 54	17.6		17 6
Fluor. de Ca (8)...	0.707	1.91		
— — ..		1.81		1.84
— — (9)...	0 558	1.37		1 15
— — .	0.584	1.34		1.26
— — ...	1 932	14 6		13.8

(1) Strenstrom, thèse Lund, 1919
(2) Duane et Patterson, *Phys Rev.*, **16**, 532, 1920.
(3) Siegbahn, C R., **174**, 745, 1922
(4) Hjalmar, *Zeit f Phys*, **115**, 63, 1923
(5) Bergen Davis et Collab., *Phys Rev* **23**, 291, 1924
(6) Hatley, *Phys Rev*, **24**, 486, 1924.
(7) B Davis et Nardroff, *Phys Rev*, **24**, 143, 1924.
(8) A Larsson, *Zeit. f. Phys*, **41**, 507, 1927
(9) G. Kellstrom, *Zeit. f. Phys*, **41**, 520, 1927.

Cette méthode a été employée avec succès dans le domaine intermédiaire compris entre les rayons X et l'ultra-violet, (1) les valeurs observées et calculées de δ sont plus élevées que pour les rayons X durs : ainsi pour la raie K du bore (68 A), dans le cas de l'acide mélissique, δ obs $= 1{,}13 \cdot 10^{-2}$, δ, calculé $= 1 \quad 10^{-2}$.

2° La seconde méthode est due à Compton (2) ; on détermine l'indice par la mesure de l'angle de réflexion totale Posons $\theta = 90° - i$, on démontre en optique géométrique que la réfraction totale se produit lorsque $\cos.\ \theta > n$ ou $\sin.\ \theta < \sqrt{2\delta}$ Cette condition ne peut être remplie que lorsque n est plus petit que 1 (rayons X et bandes d'absorption).

Le tableau suivant donne les indices de réfraction de quelques substances calculés en introduisant dans la formule (99) les résultats expérimentaux.

TABLEAU 3

Substances	λ en A	δ 10^6 obs.	δ 10^{-6} calc. d'après form. (99)
—	—	—	—
Verre..	1.279	4 2	5.2
—	0 52	0.9	0.7
Argent..	1.279	21.5	19.8
Calcite..........	0 707	1.7	1.9

3° Troisième méthode : Siegbahn et ses élèves ont mesuré l'indice de réfraction par la méthode directe du prisme, dont nous donnons un schéma

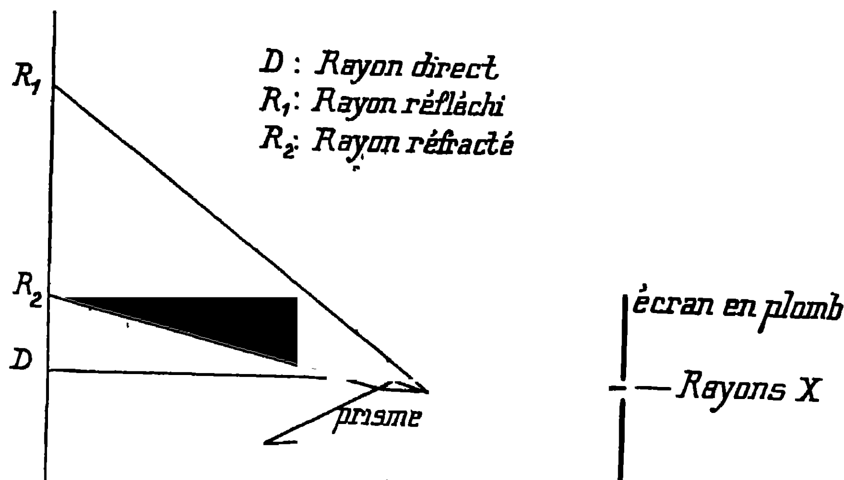


FIG. 11.

(1) Cf. J. Thibaut et A. Soltau, *Journal de Physique*, **8**, 484 (1927)
(2) A. H. Compton, *Phil. Mag*, 45, 1121, 1923.

ci-dessus Ils ont trouvé des résultats qui confirment, dans les grandes lignes, la théorie.

TABLEAU 4

Substances	λ en Å	δ 10⁶ obs	δ 10⁶ calc d'après form (99)	δ 10⁶ calc d'après form modif.
Argent (1).....	0 708	5 85	5 33	5 80
Cuivre (1)	—	5 95	5.60	5 72
Soufre (1) .. .	—	1.39	1.37	1.37
Aluminium (1) .	—	1.68	1.77	1.77
—	1.537	8.40	8 44	8.46
Carbone (1) ...	0.708	1.23	1.10	1.10
Celluloïd	—	0.980	0.991	0.991
Paraffine (2)....	0.708	0 701	0.715	0 714
—	1.537	3 28	3.37	3.37
Verre (2)	1.923	12.38	12.79	
—	1 750	10.00	10.49	
—	1.538	8.12	8.10	8.14
—	1.389	6.64	6.60	6.63
—	0 708	1.64	1 71	
—	0.630	1 22	1.35	

2°) **Branche positive de la courbe de dispersion normale**
(Domaine de l'ultra-violet, du visible et de l'infrarouge proche).

Ce domaine renferme la branche positive de dispersion normale électronique qui est limitée du côté de l'ultra-violet par la zone d'absorption des électrons périphériques et du côté de l'infrarouge proche, par le début de la branche négative de dispersion normale atomique, généralement difficile à fixer exactement, car le passage du domaine électronique au domaine atomique est continu, l'influence des atomes se faisant sentir progressivement (v fig 6 et 7).

I. — **Méthodes expérimentales.** — Les méthodes expérimentales utilisées pour déterminer *n* dans ce domaine peuvent se diviser en 2 groupes : les premières reposent sur la mesure de la vitesse de phase, les secondes sur la mesure de la vitesse de groupe de l'onde électromagnétique qui se propage dans un milieu

(1) C. M. Slack, *Phys Rev.* **27**, 691, 1926
(2) Larsson, Siegbahn, Woller, *Naturw*, 12,1212, 1924

Disons quelques mots des sources lumineuses et de la détection des rayons réfractés.

Quelle que soit la méthode employée, la mesure doit se faire en lumière monochromatique ; il faut que l'expérimentateur ait à sa disposition toute une gamme de radiations depuis l'ultra-violet jusqu'au début de l'infrarouge. On peut avoir recours à des sources monochromatiques naturelles : chauffer dans une flamme des sels de métaux volatils (Li, Na, Tl), utiliser les spectres d'émission d'arc ou d'étincelle de métaux (Al, Cd, Fe, Mg), la lumière de la lampe à mercure ou les raies d'émission de gaz excités (H, Ne, Ar, He) dans les tubes de Geissler A défaut de sources monochromatiques naturelles on peut décomposer la lumière blanche, la source doit avoir une intensité maximum dans la zone que l'on désire employer (par exemple brûleur de Nernst pour le début de l'infrarouge) Cette décomposition se fera au moyen d'écrans colorés (Wratten) de réseaux ou plus avantageusement au moyen de prismes (1) Si les mesures se font dans le visible, on décélera à l'œil la position du rayon ayant traversé le milieu matériel, si elles sont faites dans l'ultra-violet, on se servira de la plaque photographique, dans l'infrarouge on pourra utiliser un bolomètre, une pile thermo-électrique ou un radiomicromètre, d'une façon générale tous les appareils permettant de mesurer l'effet calorifique des rayons Dans le bolomètre la chaleur produite par le rayonnement fait varier la résistance électrique d'un métal dans la pile thermo-électrique, c'est la variation du courant produit par un couple formé par la soudure de deux métaux qui est mesurée au galvanomètre ; enfin, dans le radiomicromètre, le couple thermo-électrique et le galvanomètre ne forment plus qu'un, ce qui augmente la sensibilité de l'appareil.

α) MÉTHODES REPOSANT SUR LA MESURE DE LA VITESSE DE PHASE

Ces méthodes peuvent se subdiviser en méthodes dioptriques, méthodes catoptriques et méthodes interférométriques

a) *Méthodes dioptriques*

Avant de décrire ces méthodes, rappelons sans faire appel à la théorie électromagnétique les notions d'optique sur lesquelles elles reposent.

RAPPEL DE NOTIONS D'OPTIQUE. — 1° *Angle de réflexion totale.* —

(1) On peut également obtenir de bons filtres monochromatiques suivant les indications de Weigert qui a perfectionné le dispositif de Christiansen, voir plus loin p. 134 et F. Weigert et H. Stande, *Zeitschrift für Physik. Chem*, **130**, 607 (1927).

Tous les rayons pénétrant d'un milieu isotrope optiquement moins « dense » dans un autre plus « dense » sont réfractés quel que soit l'angle d'incidence et toujours dans le plan normal à la surface de séparation des milieux. Pour deux milieux isotropes donnés, les sinus de l'angle d'incidence et de l'angle de réfraction sont pour une radiation monochromatique dans un rapport constant n,

(102) $$n = \frac{\sin i}{\sin r}$$

Cependant l'angle de réfraction ne peut dépasser une certaine limite : En effet, i variant entre 0 et 90°, la valeur maximum de sin. i est 1. Pour que le rapport $\frac{\sin i}{\sin r}$ reste constant lorsque i croît, r doit croître et passer par un maximum en même temps que i ; lorsque ces conditions sont remplies

(103) $$\sin r = \frac{1}{n}$$

Lorsque n est plus grand que 1, nous voyons que r ne peut dépasser un maximum appelé *angle limite de réflexion totale*, en effet, tout rayon issu du milieu le plus dense et ayant un angle « d'incidence » plus grand que cet angle limite, se réfléchira sur la surface de séparation des deux milieux.

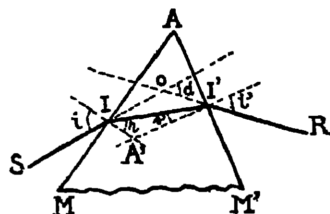


FIG 12.

2° *Déviation* ou *angle de déviation d* d'un rayon lumineux. On désigne ainsi l'angle que fait le prolongement du rayon incident avec le rayon réfracté.

Si $n > 1$, d est donc égal à $i - r$ (voir fig. 12).

3° *Réfraction d'un rayon lumineux par un prisme,* dont l'indice par rapport au milieu extérieur est n

On voit immédiatement que

$$\text{sinus } i = n \text{ sinus } r \ (104) \quad \text{sinus } i' = n \text{ sinus } r' \ (105)$$

(106) $$A' = A$$
$$r + r' = A$$

Mesurons l'angle de déviation d

$$(107) \qquad d = \widehat{\mathrm{OII'}} + \widehat{\mathrm{OI'I}} = i - r + i' - r'$$

ou encore

$$(108) \qquad d = i + i' - (r + r') = i + i' - \mathrm{A}$$

Dans le cas où A et l'angle d'incidence sont très petits, en remplaçant les sinus par les angles on obtient très facilement, grâce aux formules précédentes

$$(109) \qquad d = (n - 1)\,\mathrm{A}$$

4° *Déviation minimum dans un prisme* — Exprimons la variation de l'angle de déviation en fonction de l'angle de réfraction. Pour que d soit minimum, il faut que :

$$(110) \qquad \frac{d\,d}{d\,r} = o \text{ avec } \frac{d^2\,d}{d\,r^2} > o$$

Nous avons alors (108)

$$(111) \qquad \frac{d\,d}{d\,r} = \frac{d\,(i + i' - \mathrm{A})}{d\,r} = o$$

Si l'on se rappelle que i et i' sont donnés en fonction de r et de r' par les formules (104) et (105) la condition (111) en tenant compte de (106) devient

$$(112) \qquad r = \frac{\mathrm{A}}{2} = r'$$

et par conséquent $i = i'$. Pour que d soit minimum, n doit être plus grand que i

La méthode de Newton permet de calculer n connaissant l'angle du prisme A et l'angle de déviation minimum (dm).

En effet, en vertu de (108) et (112)

$$(113) \qquad d\,m = 2\,i_m - \mathrm{A}$$

d'où

$$i_m = \frac{d_m + \mathrm{A}}{2}, \quad or\ \frac{\mathrm{A}}{2} = r$$

La formule $n = \frac{\sin i}{\sin r}$ étant vraie quel que soit l'angle d'incidence i, on a donc

(114) $$n = \frac{\sin \frac{d_m + A}{2}}{\sin \frac{A}{2}}$$

Nous allons passer en revue quelques méthodes expérimentales basées sur les principes que nous venons de rappeler

DIFFÉRENTES MÉTHODES — 1°) *Méthode goniométrique* (1) — Pour l'étude des solides, un prisme sera taillé dans la substance que l'on veut étudier , pour les liquides ou les gaz, on utilisera un récipient de forme prismatique taillé dans une matière transparente pour la longueur d'onde de la radiation incidente utilisée L'angle du prisme peut être variable : pour les gaz, il peut atteindre près de 180°, pour les substances absorbantes ayant un indice très élevé, il faudra le choisir très petit de l'ordre de quelques degrés au plus ; on peut superposer ainsi une série de prismes en parallèles, de façon à ce que les différents rayons lumineux composant le faisceau parallèle incident traversent différentes régions où la substance est en couche mince (2).

Pour l'observation des bandes d'absorption, on obtient de la manière suivante des prismes constitués par une vapeur à étudier · on chauffe du sodium par exemple dans un tube en fer placé horizontalement au-dessus d'une source de chaleur; le tube, fermé aux deux extrémités par des plaques transparentes, contient encore en plus les traces d'un gaz inerte. La vapeur de sodium est plus dense dans la partie inférieure que dans la partie supérieure plus froide et elle agit comme le ferait un prisme sur un faisceau de lumière qui la traverse, puisque la quantité de vapeur traversée augmente depuis le haut jusqu'au bas du tube (3)

Les réfractomètres à prismes permettent de mesurer la déviation d'un rayon lumineux par un prisme dont l'angle A (voir fig 12) est connu, et de calculer l'indice par rapport à l'air Pour réduire au vide, il faut multiplier l'indice trouvé par l'indice de l'air par rapport au vide (en moyenne 1 000294). Cette remarque est d'application générale La précision de ces appareils est très variable . de quelques unités de la troisième à

(1) Voir par exemple Carl Pulfrich, *Handbuch der Physikalischen Optik, loc cit*, p. 90 Fr Löwe, *Optische Messungen*, Steinkopff, Dresde, 1925 Fritz Weigert, *Optische Methoden der Chemie*, Leipzig Akad Verlagsgesell, 1927
(2) H Voellmy, *Zeitsch Phys Chem*, **127**, 317, 1927
(3) Cf Wood, *Optique physique, loc cit*, t. II, p. 95

celles de la cinquième décimale suivant la construction et la méthode employée.

Faisons varier systématiquement l'angle d'incidence d'un rayons lumineux traversant un prisme d'angle et d'indice donnés, et indiquons à mesure qu'elles se présentent, les positions caractéristiques des principales méthodes goniométriques Pour un angle d'incidence de 90°, l'incidence sera rasante (1°), ensuite pour un angle d'incidence donné, le rayon réfracté sera normal à la surface de sortie du prisme (2°) ; pour un autre angle d'incidence, on aura la déviation minimum (3°) ; le cas où le rayon incident sera normal sur la surface d'entrée est l'inverse du cas (2°), celui où le rayon réfracté serait rasant, l'inverse du cas (1°). Pour les détails de ces différentes méthodes, nous renvoyons à la littérature citée page 57 ,

2°) *Méthodes basées sur la mesure de l'angle de réflexion totale* (1). — Le milieu à étudier est amené en contact avec un milieu d'indice plus grand et l'indice à déterminer se déduit de l'angle limite de réflexion totale (v. p. 54) Précision moyenne des différents réfractomètres basés sur ce principe 2 à 3 unités de la cinquième décimale ,

3°) *Méthode de Pulfrich* (1) — Dans cette méthode, qui est intermédiaire entre les méthodes *a*) et *b*), l'angle du prisme du réfractomètre est de 90°. Il a sa surface d'entrée horizontale et est surmonté du corps, dont on veut déterminer l'indice (d'une cuvette contenant le corps s'il est à l'état liquide) L'indice du prisme est plus élevé que celui de la substance à étudier. L'incidence est rasante et l'on mesure la déviation du rayon réfracté à travers le prisme (Précision une unité de la cinquième décimale.)

Ces trois premières méthodes sont de beaucoup les plus employées ,

4°) *Méthode des prismes croisés* — Ces méthodes emploient un spectrographe comprenant deux prismes , le premier à arète verticale, comme dans tous les spectrographes, aura pour rôle de disperser la lumière , le second placé immédiatement derrière le premier, a son arète horizontale et contient la substance à étudier Ce second prisme est traversé par une partie seulement de la lumière dispersée, sortant du premier prisme. Celle-ci tombe en effet tout près de l'arète du second prisme, ce qui fait que pour chaque raie une partie de la lumière poursuit son chemin, l'autre est une seconde fois réfractée On place une plaque photographique de telle sorte que le spectre non dévié apparaisse en regard du spectre dévié par le second prisme. En mesurant les distances entre les raies déviées et non déviées, on peut calculer l'indice de réfraction Cette méthode a surtout été employée au voisinage des bandes d'absorption et dans le domaine ultra-violet où les mesures

(1) Voir par exemple C. Pulfrich, *Handbuch der Physikalischen Optik.*, *loc cit*, p. 100

visuelles ne sont plus possibles (1). (Précision · une unité de la troisième décimale

Victor Henri a établi une méthode où sont combinés un réfractomètre et un spectrographe (2). Un faisceau lumineux formé de rayons parallèles, après avoir passé par une fente horizontale traverse le prisme du réfractomètre. Les rayons réfractés tombent sur la fente verticale du spectrographe à l'intérieur duquel il sont réfractés à nouveau. Par suite du passage à travers deux fentes perpendiculaires, chaque raie ne donne sur la plaque photographique du spectrographe qu'une trace punctiforme, ce qui fait que tout le spectre apparaît comme une ligne. Le réfractomètre est composé d'un parallélipipède en quartz contenant une cuve prismatique destinée à recevoir les liquides à étudier. Un prisme en quartz peut également s'y adapter parfaitement La comparaison des positions des images produites sur la plaque photographique par les rayons non réfractés dans le réfractomètre, lorsqu'il contient le prisme en quartz, et les rayons réfractés, lorsque la cuve prismatique du réfractomètre contient le liquide à étudier donne l'indice cherché. Le réfractomètre permet encore, lorsque l'indice de la substance est très différent de celui du quartz, de compenser quantitativement une partie de cette différence. (Précision une unité de la quatrième décimale.)

5° *Mesure de l'indice par le microscope* (3) — La substance à étudier peut être taillée en forme de plaque si elle est solide, ou versée dans un récipient à faces parallèles transparentes si elle est liquide Soit d son épaisseur mesurée par un appareil de mesure d'épaisseur, un palmer par exemple La méthode repose sur le fait qu'un objet examiné au microscope paraît se trouver plus haut qu'il n'est en réalité On mesure l'épaisseur apparente de la plaque (d') en mettant le microscope au point sur un repère placé d'abord en-dessous de la plaque et ensuite au-dessus d'elle pour passer de l'une mise au point à l'autre, il faut remonter le microscope de d' On démontre que l'indice n vaut $\frac{d}{d'}$.

Cette méthode permet de déterminer l'indice à quelques unités près de la troisième décimale ;

6° *Méthodes de comparaison.* — La substance à examiner, généralement un solide de petite dimension, est introduit successivement dans une série de liquides d'indices connus et examiné chaque fois au microscope , lorsque,

(1) Cf Wood, *Optique physique, loc cit* , t II, p 67

(2) Victor Henri, *Étude de Photochimie*, p 30, Paris, Gauthier-Villars (1919)

(3) Voir par la bibliographie Wood, *Optique physique, loc cit* , t I, p 89 , C Pulfrich, *Handbuch der Physik Optik., loc cit* , p. 103.

pour une longueur d'onde donnée, l'indice du solide est le même que celui du liquide, on ne voit plus son contour. Lorsque l'indice du solide examiné est très voisin de celui du liquide qui l'entoure et sous certains éclairements, l'aspect du contour du solide permet de déterminer quel est celui des deux milieux qui a l'indice le plus élevé (1). Précision : une unité de la troisième décimale. Ch Fabry (2) a perfectionné cette méthode et il atteint ainsi la cinquième décimale. Il ne cherche pas à réaliser l'égalité parfaite d'indice entre le liquide et le solide ; il subsiste une légère déviation par le passage à travers le solide, produisant un effet que l'on mesure En même temps l'indice du liquide est mesuré par la déviation que donne un prisme de référence, d'indice très voisin immergé lui aussi dans la cuve à liquide Répétant ces opérations pour deux ou trois compositions du liquide, on a tous les éléments pour calculer, par interpolation, l'indice cherché. La mesure est différentielle par rapport au prisme de référence, et n'exige que la mesure de petits angles

b) *Méthodes catoptriques* (3)

Nous n'avons pas eu besoin de parler jusqu'à présent de l'orientation des vibrations transversales d'un rayon lumineux qui se propage. Lorsque ces vibrations s'effectuent toutes dans un même plan passant par ce rayon, la lumière est dite polarisée rectilignement La lumière est dite polarisée elliptiquement lorsque le vecteur lumineux décrit une ellipse en réalité il y a composition de deux vibrations rectilignes de même période, mais de phase et d'amplitude différentes , en particulier lorsque les amplitudes sont les mêmes, et que la différence de phase est un nombre impair de quarts de périodes, la lumière est dite polarisée circulairement

Étudions le cas d'un rayon lumineux pénétrant d'un milieu dans un autre, et soumis partiellement à réflexion ; la proportion de lumière réfléchie dépendra non seulement de l'indice de réfraction des deux milieux et de l'angle d'incidence, mais aussi de leur état de polarisation Considérons successivement les cas de rayons lumineux non polarisés et polarisés et tâchons de déduire de l'observation de la lumière réfléchie la valeur de l'indice de réfraction. Ces méthodes de détermination de l'indice, qu'il sera avantageux d'utiliser dans les cas où le milieu à étudier n'est pas transparent et dans le voisinage ou à l'intérieur même des bandes d'absorp-

(1) Pour la bibliographie, voir C Pulfrich, *Handbuchder Physikalischen Optik* , *loc. cit* , t. I, p 147

(2) Ch. Fabry, *Journ de Phys* , 5e série, **8**, p 11, 1919

(3) Cf. R. V. Wood, *Optique physique*, Gauthier-Villars, Paris, 1914, t II, p 15 et 139.

tion, s'appellent méthodes catoptriques, il faut les distinguer des méthodes dioptriques, dont nous venons de parler, et dans lesquelles le rayon servant à mesurer l'indice traverse le milieu à étudier. Les méthodes catroptriques donnent des résultats moins précis que les méthodes dioptriques, car les phénomènes de réflexion sont des phénomènes de surface, ce qui fait qu'une altération de la surface (tension superficielle ou impureté absorbée sur la surface des solides) peut altérer les résultats (Précision moyenne : une unité de la troisième décimale)

1º On a constaté que lorsqu'un rayon lumineux non polarisé tombe sur un milieu, il se produit une polarisation du rayon réfléchi, fonction de l'indice du milieu Cette polarisation est aussi fonction de l'angle d'incidence; l'angle d'incidence correspondant au maximum de la polarisation s'appelle « angle de polarisation » (I_0) Celui-ci dépend de la substance réfléchissante et Brewster a trouvé qu'il est relié à l'indice de cette substance par la relation

$$n = tg\, I_0 \tag{115}$$

qui exprime donc que l'indice est égal à la tangente de l'angle de polarisation.

En effet, si l'on décompose les vibrations transversales en deux composantes perpendiculaires situées l'une dans le plan d'incidence (I_P pour le rayon incident et R_P pour le rayon réfléchi), et l'autre sur la normale à celui-ci (respectivement I_N et R_N) la théorie électromagnétique montre qu'on a les relations suivantes :

$$R_N = -I_N \frac{\sin(i - r)}{\sin(i + r)} \tag{116}$$

$$R_P = I_P \frac{tg\,(i - r)}{tg\,(i + r)}, \tag{117}$$

on voit que si l'on augmente progressivement l'angle d'incidence qui est égal à l'angle de réflexion, il arrivera un moment où le rayon réfléchi sera perpendiculaire au rayon réfracté, dans ce cas

$$i + r = \frac{\pi}{2} \tag{118}$$

et dans ce cas R_P tend vers O Il en résulte que, théoriquement du moins, la lumière réfléchie sera polarisée rectilignement puisqu'il n'existera plus

que la composante perpendiculaire au plan d'incidence C'est l'angle d'incidence correspondant à ce phénomène que l'on a appelé angle de polarisation ou angle brewstérien ; il est facile de montrer que l'on peut exprimer l'indice de réfraction en fonction de cet angle ; on a en effet

$$\sin r = \sin\left(\frac{\pi}{2} - I_o\right) = \cos I_o \tag{119}$$

Il en résulte que l'indice de réfraction qui est égal à $\frac{\sin I_o}{\sin r}$ aura la valeur

$$n = tg\, I_o \tag{120}$$

L'expérience montre toutefois que la lumière réfléchie sous un angle d'incidence brewstérien ne subit pas totalement la polarisation rectiligne : il subsiste en effet toujours une légère composante dans le plan d'incidence.

La méthode de mesure de l'angle brewstérien n'est employée que dans le voisinage des bandes d'absorption, car alors la dispersion est suffisamment forte pour que la variation de l'angle de polarisation avec la longueur d'onde soit facilement décelable ;

2° Si l'on fait se réfléchir de la lumière polarisée rectilignement, la lumière réfléchie sera polarisée elliptiquement ; dans le cas de substances présentant la *réflexion métallique*, c'est-à-dire pour lesquelles la majorité de la lumière incidente est réfléchie, l'ellipticité sera très marquée On appellera angle principal d'incidence celui pour lequel, pour une substance réfléchissante donnée, l'ellipticité sera la plus marquée.

Pour se représenter comment une onde électromagnétique rectiligne incidente sera transformée par réflexion en une onde électromagnétique elliptique, il suffit de décomposer le rayon réfléchi en deux composantes, l'une normale au plan d'incidence et l'autre située dans celui-ci , la composante réfléchie normale aura une certaine amplitude ρ_N et il y aura une différence de phase δ_N, due au phénomène de réflexion, entre celle-ci et la composante incidente; de même la composante réfléchie dans le plan d'incidence, aura une amplitude ρ_P et il y aura une différence de phase δ_P entre elle et la composante incidente Lorsque les variations de phase δ_N et δ_P des deux composantes du rayon réfléchi seront différentes, la lumière incidente polarisée rectilignement sera tranformée par réflexion en une lumière polarisée elliptiquement. Soit Δ cette différence de phase ; elle variera pour une même substance avec l'angle d'incidence On appel-

lera angle principal d'incidence celui pour lequel l'ellipticité sera maximum, c'est-à-dire lorsque $\Delta = \frac{\pi}{2}$

Le rapport des amplitudes des composantes $\frac{\rho_P}{\rho_N} = \rho$ peut être déterminé expérimentalement en transformant à son tour la vibration elliptique réfléchie en une vibration rectiligne (ce qui peut se faire à l'aide d'un compensateur de Babinet par exemple) Le plan de polarisation du rayon polarisé rectilignement fera alors avec le plan d'incidence un angle ψ qui sera relié à ρ par la relation

(121) $$\rho = \operatorname{tg} \psi$$

Lorsque l'angle d'incidence sera l'angle d'incidence principale, l'angle ψ correspondant sera appelé angle d'azimut principal.

La théorie électromagnétique a donné des relations qui permettent d'exprimer l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction $n\alpha = k$ en fonction des grandeurs Δ, ψ et l'angle d'incidence i, donc de les mesurer par l'observation de la polarisation de la lumière réfléchie Ces relations sont

(122) $$k = \sin \Delta \operatorname{tg} 2\psi$$

et

(123) $$n = \sin i \operatorname{tang} i \frac{\cos 2\psi}{1 + \sin 2\psi \cos \Delta},$$

elles se simplifient lorsque l'angle d'incidence est l'angle d'incidence principale.

Les méthodes de détermination d'indice basées sur cette relation sont surtout employées dans l'étude des métaux et dans les bandes d'absorption L'angle d'azimut principal peut par exemple être déterminé expérimentalement par la position d'un nicol pour laquelle la lumière réfléchie qui est polarisée rectilignement est éteinte complètement Le changement de phase par réflexion peut être déterminé entre autres par une méthode interférométrique (1)

c) *Méthodes interférométriques* (2)

Ces méthodes permettent de déterminer n (ou plutôt la différence entre n pour deux milieux) avec une précision pouvant aller jusqu'à quelques

(1) Voir par exemple Brian O'Brien, *Physical Review*, **27**, 93, 1926

(2) Voir par exemple pour la bibliographie W Koster, *Anwendung der Interferenzen zu Messzwecken*, Handbuch der Physik Optik, *loc cit*, t I, p 471.

unités de la 8e décimale par comparaison de la vitesse d'une o é. monochromatique (1) dans le milieu à étudier et dans l'air ; la lumière issue d'une source monochromatique est séparée en deux faisceaux que l'on fait interférer on interpose ensuite sur l'un des trajets lumineux le milieu à étudier, il s'ensuit un déplacement des franges correspondant à une longueur $m\lambda$ (m étant le nombre de franges et λ la longueur d'onde dans l'air de la lumière de la source), ce déplacement correspondant à un retard (différence de temps) $\frac{m\lambda}{c}$.

Soit L la longueur du milieu d'indice inconnu n. Pour la parcourir, le rayon mettra un temps $\frac{Ln}{c}$, sa vitesse dans ce milieu étant égale, par suite de la définition même de l'indice, à $\frac{c}{n}$; le produit Ln porte le nom de chemin optique. Le second rayon, qui ne traverse pas le milieu, mettra pour parcourir cette même longueur un temps $\frac{L}{c}$. Ces deux temps diffèrent de $\frac{L}{c}(n-1)$, ce qui correspond au déplacement observé des franges. Or, deux maxima consécutifs d'interférence dans l'air correspondent à une différence de temps $\frac{\lambda}{c}$ En égalant ces deux différences de temps, on trouve

$$L(n-1) = m\lambda \tag{124}$$

La différence de chemin optique vaut donc $m\lambda$.

β) Méthodes reposant sur la mesure de la vitesse de groupe

Nous citerons celles de Foucault, de Fizeau et de Michelson par lesquelles l'on détermine la vitesse d'un train d'ondes lumineuses

a) Le principe de la méthode de Fizeau est le suivant : Recevoir la lumière d'une source après réflexion sur un miroir perpendiculaire à la direction des rayons, interposer sur le trajet du faisceau lumineux un dispositif permettant de hacher en trains d'ondes la lumière incidente et de mesurer le temps qui s'écoule entre les passages d'un train incident et d'un train réfléchi. Fizeau a employé à cet effet une roue dentée tournant à une grande vitesse telle que la lumière qui a pu passer entre deux dents

(1) On peut également, si l'on veut faire des mesures discontinues, travailler en lumière blanche.

soit arrêtée après réflexion par la dent suivante, il y aura alors extinction pour l'observateur ; si la vitesse de rotation augmente encore, il y aura de nouveau éclairement ; celui-ci sera maximum lorsque la vitesse sera telle que le rayon réfléchi passe juste par le creux suivant

D'après Perrotin (1) qui a employé cette méthode $c = 299\,880 \pm 80$.

Le principe de la méthode de Foucault est le même, mais l'interruption de lumière est obtenue à l'aide d'un miroir tournant, d'après Newcomb (2) $c = 299\,860 \pm 50$ La méthode de Michelson (3) est une combinaison des deux précédentes Il a trouvé pour c $299\,820 \pm 5$.

Comme nous l'avons dit dans le chapitre II, dans les zones de fortes dispersions, les résultats trouvés par les méthodes mesurant la vitesse de phase, sont différents des résultats trouvés par les méthodes mesurant la vitesse de groupe. Ainsi pour le sulfure de carbone, par la première méthode, on trouve un indice de 1.64, tandis que par la seconde on trouve 1 76, la longueur d'onde étant la même. En appliquant la formule (98) donnant la relation entre la vitesse de groupe et la vitesse de phase, on peut passer d'une valeur expérimentale à l'autre, ce qui confirme donc la théorie.

II — **Étude expérimentale de la réfraction et de la polarisation dans la branche positive de la courbe de dispersion normale (P_E)** — Comme nous l'avons vu dans l'exposé de la théorie, deux idées fondamentales ont été suivies L'une partant des fréquences propres des éléments constitutifs rend compte de la dispersion , l'autre partant de l'indice et de la densité aboutit à une notion de la polarisation, constante caractéristique du milieu. Nous allons successivement examiner le matériel expérimental à ces deux points de vue

a) *Dispersion*

Dans la branche de dispersion normale positive que nous étudions, la dispersion est caractérisée par le fait général que pour une température et une pression déterminée n varie avec la fréquence à mesure qu'on se rapproche de la zone d'absorption électronique C'est dans cette zone où la variation de l'énergie est encore continue et dont les fréquences sont voisines de la fréquence provoquant un saut brusque de l'énergie électronique, que les mouvements des édifices pourront être les plus grands, ce qui

(1) Perrotin, *C R.*, **131**, p 31, 1900.
(2) *Naut. Alm Wash*, 1885, p 112.
(3) *Proc. Nat. Acad*, **6**, 476, 1920.

entraînera une variation plus grande de la vitesse de l'o é, et par conséquent une augmentation ou une diminution de l'indice. Pour la plupart des corps l'absorption électronique commence dans l'ultra-violet, aussi l'indice augmente-t-il dans le visible à mesure que la fréquence augmente et que l'énergie de l'onde devient plus grande, la variation de n dans le visible étant d'autant plus forte que la bande d'absorption est plus rapprochée. Pour les corps colorés qui ont une absorption sélective dans le visible même, n passe par un maximum à ce moment (v fig 13). la branche de dispersion anomale qui relie les deux branches de dispersion normale se trouvera dans le visible Du côté de l'infrarouge n semble tendre vers une valeur stable au début, mais lorsqu'on se rapproche des zones d'absorptions atomiques, il varie à nouveau de plus en plus rapidement avec la fréquence : cette limite de la zone de la P_E est généralement mal définie. Pour caractériser un milieu il faut donc, soit donner toute la courbe de dispersion, soit prendre la valeur extrapolée (n_0) vers laquelle l'indice tend du côté de l'infrarouge et qu'il atteindrait pour $\lambda \infty$ s'il n'y avait ni atomes, ni dipoles permanents qui venaient ajouter leurs polarisations à la P_E.

Parmi les nombreuses formules proposées pour représenter la dispersion dans la branche normale positive de la P_E et la valeur de n_0, il faut citer, outre celles dont nous avons parlé dans la première partie, quelques formules plus simples. Parmi ces dernières, signalons celles de Cauchy (1) et de Hartmann qui conviennent surtout dans le visible. La formule de Cauchy, sous sa forme simplifiée, donne n_1, l'indice pour la longueur d'onde λ_1, en fonction de n_0 et d'une constante b.

$$n_1 = n_0 + \frac{b}{\lambda_1^2} \tag{125}$$

En mesurant les indices pour deux longueurs d'onde différentes, on en tire la valeur de n_0.

La formule

$$n = a + \frac{c}{(\lambda - \lambda_0)\,\alpha} \tag{126}$$

de Hartmann (2), dans laquelle a, c, λ_0 et α sont des constantes, a été contrôlée pour un grand nombre de verres (3).

(1) Cauchy, *Mémoire sur la dispersion de la lumière*, Prague, 1836

(2) Hartmann, *Zeitsch. f. Instrumentenk*, **19**, 57, 1899. Vo aussi Harting, *Arch. f. Optik*, **1**, 97 (1907)

(3) Weidert, *Zeitschr. f. techn Physik*, **7**, 301, 1926.

Rappelons que les formules que nous avons rencontrées dans l'exposé de la théorie sont toutes du type de la formule de Lorentz, certains termes étant électroniques, les autres atomiques, chacun d'eux étant de la forme $\frac{c}{\nu_i^2 - \nu^2}$.

Nous étudierons plus loin, dans le domaine suivant de la $P_E + P_A$, comment les résultats des formules concordent avec les résultats expérimentaux.

Nous donnons ci-dessous en fonction de la longueur d'onde (fig. 13)

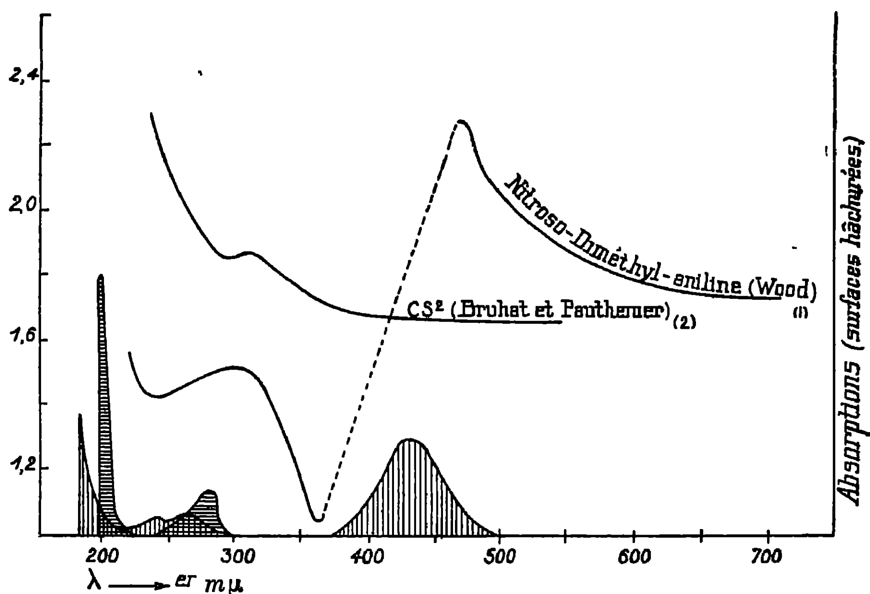


FIG. 13.

les courbes d'indice de réfraction et les absorptions correspondantes du sulfure de carbone et de la nitro-diméthylaniline Le CS^2 ne commence à absorber que dans l'u v., une première fois légèrement à 3 200 Å, une deuxième fois vers 2 500 ; la nitrosodiméthylaniline absorbe déjà dans le visible.

b) *Polarisation électronique moléculaire et électronique atomique*

Dans la partie théorique, lorsque nous avons établi la formule (45) nous avons supposé, en première approximation, que la température n'avait pas

(1) R W. Wood, *Phil. Mag.*, **6**, 96, 1903.

(2) G. Bruhat et M. Pauthenier, *Journal de Physique*, **6**, 287, 1925.

d'influence sur la polarisation provoquée par les électrons et les atomes (γ'). Seul γ'' était fonction de T. Il en résulte que la polarisation électronique (1)

$$P_E = R . M = \frac{n^2 - 1 . M}{n^2 + 2 . d}$$

a été considérée comme une constante caractéristique du milieu, indépendante de la pression et de la température (2). Il en résulte que la densité figurant dans cette formule devrait rendre compte des variations de ces grandeurs.

Le tableau suivant qui donne les valeurs de $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$ à différentes températures pour diverses substances à l'état liquide et à l'état gazeux, montre que, dans certains cas, cette hypothèse est confirmée *en première approximation*.

TABLEAU 5 (3)

	$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d}$		
Substances	Liquide 10°	Liquide 20°	Vap 100°
$C^2H^5OC^2H^5$	0 3026	0.3029	0.3068
C^2H^5OH	0.2804	0 2807	0 2825
H^2O	0.2062	0.2061	0.2068
$CHCl^3$	0 1790	0 1791	0.1796
CS^2	0.2805	0.2809	0.2898
C^2H^5I	0 1557	0 1558	0.1571
$CH^3CH^2CO^2C^2H^5$	0.2547	0.2549	0.2683

Cependant, si nous comparons les travaux des expérimentateurs qui ont étudié systématiquement l'influence des variations de pression et de température sur l'indice nous voyons que, pour être rigoureux, il faudrait se mettre à un point de vue plus microscopique, car l'expérience prouve que les variations de densité dues aux variations de pression et de température, ne compensent pas exactement les variations d'indice, quelle que soit la formule employée.

(1) P_E porte aussi le nom de réfraction moléculaire (R M) avec en indice la fréquence pour laquelle *n* est mesuré. (Voir p. 137 les principales notations et les λ correspondantes)

(2) Rappelons les raisons fondamentales pour lesquelles R M varie avec la fréquence, variations dans le domaine de la polarisation électronique même, variations lorsque s'ajoute la polarisation due aux atomes et, dans certains cas, celle due aux dipoles permanents.

(3) Eisenlohr, *Spectrochemie organischer Verbindungen*, Enke, Stuttgart, 1912.

Nous avons déjà indiqué dans le chapitre II (p 27 et p.
de l'influence mutuelle que les molécules et les atomes exer
les autres, et des forces de couplage qui sont proportionne
de molécules ou d'atomes par centimètre cube. Nous nous
dans le chapitre IV, des milieux où les atomes sont ionisés : la po
mutuelle des ions, ainsi que les variations des valeurs de la P_E l
distance entre les ions varie, peuvent être plus fortes, car le champ e
d'un ion est beaucoup plus intense que celui d'une molécule neutr

Nous examinerons ici les résultats obtenus pour les corps pur
et principalement pour des corps organiques. Pour embrasser l'
de la question, il faudra se rapporter également à l'exposé de la
tion dans les milieux ionisés.

INFLUENCE DE LA PRESSION — A l'état *gazeux*, l'indice étant différent de l'unité, la formule $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\frac{1}{d}$ peut être remplacée par l e sion approchée $\frac{n - 1}{d}$.

Pour les pressions comprises entre une et quelques dizaines d'atmosphères, il ressort d'un grand nombre de travaux que la valeur de la P_E reste constante (1) ; il n'en est pas de même aux très fortes et aux très faibles pressions

En dessous d'une atmosphère (2), pour le CO^2 et l'air, elle augmente ; pour l'hydrogène, elle diminue avec la pression. Ces faits sont à rapprocher des résultats obtenus en solutions très diluées (voir p 144)

Aux très fortes pressions des mesures faites sur le CO^2, au-dessus de la température critique, jusqu'à une densité de 0.73, ont montré que la P_E diminuait avec la pression (3).

A l'état *liquide* P_E diminue également avec la pression comme l'ont montré dès 1891 Röntgen et Zehnder (4). En étudiant la variation de l'indice avec la pression, ils ont calculé en partant des mesures d'indice la compressibilité que devrait avoir la substance et ils ont comparé ensuite ces valeurs de la compressibilité à celles trouvées par des mesures directes (4').

(1) Par exemple M Opladen, *Zeit f Phys*, **42**, 160, 1927, G. Rudorf, *Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik*, **7**, 38, 1910, résume les travaux antérieurs ; R. Lundblad, *Phys Zeitsch.*, **5**, 350, 1926, résume des travaux plus récents.

(2) V Posejpal, *Journ. de Phys*, **2**, 85, 1921, et **4**, 451, 1923 Les mesures ont été faites à partir d'une pression de 50 mm de mercure.

(3) Phillips, *Proc Roy. Soc* A, **97**, 225, 1920.

(4) Röntgen et Zehnder Wied, Ann. **24**, 44, 1891.

(4') Résultats analogues dans le travail de I Eisele, *Ann. d. Phys.*, **76**, 400, 1925

En comprimant des verres *solides* de toutes parts, de façon à ce qu'ils ne deviennent pas biréfringents, Pockels a trouvé que l'indice augmentait et que la PE diminuait avec l'augmentation de densité (1)

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE — L'influence de la température sur la valeur de la P_E, en tenant compte de la variation de densité qui l'accompagne, a été étudiée surtout pour les liquides.

A l'état *gazeux* P_E peut être considérée comme restant constante avec la température ; du moins des variations ne semblent pas établies expérimentalement de façon certaine

Pour les *liquides*, lorsque la température s'abaisse, la polarisation diminue en même temps que l'augmentation d'indice et l'augmentation de densité , ce comportement semble général; en voici des exemples (2).

TABLEAU 6

Corps	t	n	P_E
Diisoamyl	10°	1.41093	0.3393
—	80°	1.37985	0.3417
Diméthylaniline..........	10°	1.55680	0.3335
—	80°	1.52215	0.3363
Alc heptylique normal...	10°	1.42575	0.3088
— — ...	80°	1.39934	0.3116
Alc benzylique	10°	1.53979	0.2975
—	80°	1.50987	0.2986
Acide butyrique normal...	10°	1.39994	0.2504
— —	80°	1.37204	0.2829

Falk retrouve des variations dans le même sens pour 8 autres composés organiques très différents L'acétylacétone fait exception, mais son cas peut s'expliquer par une transformation chimique avec la température (passage de la forme énolique à la forme cétonique). Pour le sulfure de carbone Flotow trouve aussi une diminution de P_E avec l'abaissement de température (3) Kalff retrouve le même *coefficient positif de température* de la formule de Lorentz-Lorenz pour le benzène et 11 de ses dérivés chlorés (4), et Eykman (5) pour 22 composés différents.

Pour *les solides*, les résultats se rapportant, pour une même fréquence,

(1) Pockels, *Ann d Phys.*, 7, 745, 1902.
(2) G Falk, *Journ Amer Chem Soc*, **31**, 86 et 806, 1909.
(3) Flotow, *Ann d Phys*, **12**, 85, 1903
(4) J Kalff, *Thèse Amsterdam*, 1924.
(5) Eykman, *Recherches réfractométriques*, Hollman, Harlem, 1919 Voir le tableau résumé dans le travail de E. Henriot et R. Crombez, Acad roy de Belgique, *Bull Class des Sciences*, p. 472, 1921.

à la constance de la P_E, avec la densité sont très divergents Il y a à cela plusieurs causes principales : 1° pour les solides anisotropes, $\dot{\vec{\Pi}}$ (voir p. 14) ne vaut pas $\frac{4\pi}{3}\vec{P}^*$; 2° les forces de couplage augmentant avec la densité, c'est surtout à l'état solide qu'elles se font sentir, 3° dans les solides, les bandes d'absorption correspondant aux fréquences de résonance aussi bien ultra-violettes qu'infrarouges, se déplacent avec la température . la fréquence de mesure se trouve alors, dans la courbe de dispersion, à des distances variables de la zone d'absorption, et l'allure de la courbe de dispersion fait comprendre l'influence de ce déplacement sur la valeur de l'indice (1); 4° pour certains solides, comme les verres (2), qui deviennent mous lorsque la température s'élève, il est compréhensible que les mouvements des éléments constitutifs deviennent beaucoup plus notables au voisinage du point de fusion, ce qui entraîne une augmentation de l'indice à moins que cet effet ne soit contrecarré par le déplacement de la bande d'absorption dont nous avons parlé au 3°; 5° dans beaucoup de solides, les atomes sont à l'état d'ions isolés, et nous savons (p. 140) que dans de tels milieux il y a variation positive ou négative de P_E et de n avec la concentration et la distance des éléments constitutifs

De l'ensemble de ces expériences sur l'influence de la pression et de la température, il ressort que les variations d'indice et de densité ne sont pas concomitantes ; autrement dit P_E n'est pas constant , en effe *minue* dans les milieux non ionisés *lorsque la densité augmente,* s augmentation de pression, soit par diminution de température.

Les explications les plus plausibles de ce manque de concordance la théorie élémentaire et l'expérience sont les suivantes

1° Lorsque la densité augmente, les forces de couplage et la p interne qui en est une conséquence, augmentent également ; nous s en effet que l'on suppose que la pression interne est d'origine élec et qu'elle est due à l'attraction exercée par les molécules les unes su autres (Cf. page 40) , à l'état gazeux, dans les conditions normales vaut quelques millièmes d'atmosphère, à l'état liquide elle est de l'ordre de quelques milliers d'atmosphères , l'augmentation de cette pression interne croît avec le rapprochement des molécules et beaucoup plus vite que la densité , dans ces conditions on comprend que la valeur trouvée pour la P_E soit plus petite que celle prévue par la mesure de densité en effet,

(1) Cf Pulfrich, *Wied Annalen*, **45**, 609 (1892)

(2) Les verres peuvent servir d'exemple, quoique leur étude devrait se faire dans le chapitre IV de note exposé Cf Reed, *Wied Annalen*, **65**, 707 (1898) et Pulfrich, *Idem*, **45**, 609 (1892)

lorsque la pression interne augmente, la polarisation des éléments constitutifs est modifiée par les éléments voisins et l'indice atteint une valeur différente de celle qu'il devrait avoir si l'effet dû à l'augmentation de densité intervenait seul, à supposer que cette augmentation n'ait pour conséquence que d'accroître le nombre d'éléments constitutifs par unité de volume *Pour les milieux non ionisés, la polarisation mutuelle des éléments constitutifs semble avoir comme conséquence générale une consolidation des couches électroniques et une diminution de la* $P_E = R\ M$.

En d'autres termes, ainsi que nous l'avons dit page 40, comme dans le cas des équations d'état, les expressions de la polarisation molaire ne sont rigoureuses que pour un milieu dilué, car elles ne tiennent pas suffisamment compte des phénomènes dus aux couplages qui viennent modifier les mouvements des électrons lorsque le nombre d'atomes par unité de volume augmente D'une façon générale on peut dire que la P_E d'un corps à l'état liquide est plus petite que celle de ce corps à l'état gazeux et plus grande que celle de ce corps à l'état solide,

2° On obtient les différentes formules classiques donnant la variation de n en fonction de d dans l'hypothèse de molécules constitutives sphériques. Cette approximation peut être trop grossière, si l'on tient compte de l'influence des molécules les unes sur les autres.

Les expérimentateurs ont essayé d'obtenir d'autres renseignements en partant de l'hypothèse qu'il existe une fonction invariante reliant l'indice à la densité. En comparant la polarisation électronique de molécules (R M) de constitution voisine, ne différant que par un atome ou un groupe d'atomes, ils ont tenté d'obtenir, par comparaison, la valeur de la polarisation électronique pour chacun de ces atomes ou groupes d'atomes Ceci suppose implicitement que la polarisation électronique de la molécule est la somme des polarisations électroniques des atomes constituants Cette hypothèse permet, connaissant les polarisations électroniques des atomes constituants, de calculer la polarisation électronique moléculaire d'un corps pour lequel cette grandeur est inconnue. Cette voie a été suivie par un grand nombre de chercheurs. Les écarts donnent, comme nous le verrons, des indications sur la constitution de la molécule et sur les forces de couplages résultant de l'action des atomes les uns sur les autres

Dans la littérature, la polarisation électronique atomique, donc,

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{\text{poids atomique}}{d}$$

s'indique par l'abréviation R A des mots réfraction atomique Ce que nous avons déjà exposé, fait apercevoir la défectuosité de cette expression

pouvant faire confondre le phénomène qu'elle désigne avec la réfraction due à la polarisation atomique (P_A)

En examinant le matériel expérimental rassemblé sur les milieux liquides et en cherchant quelles sont les valeurs de la R A d'un atome dans différents composés, on voit que les causes qui viennent contrecarrer la constance de la valeur de la R. A. peuvent se classer en deux groupes, suivant qu'elles sont dues ·

1° à la constitution du milieu ou 2° à la dispersion.

1° La R. A. étant due à la polarisation des édifices électroniques, il est évident que sa valeur, pour un même atome, doit varier avec la valence. Ainsi pour le soufre bivalent, la valeur moyenne de la réfraction atomique est de 5 26, pour le soufre tétravalent 4.52 et pour le soufre hexavalent 3.79 (1)

Citons encore parmi les autres causes de modification de la valeur de la R A. d'un élément, la manière dont il est lié aux atomes voisins, la nature de ces atomes ou groupes d'atomes, le poids moléculaire du composé, son degré de symétrie, etc. C'est, si l'on veut, une influence de la polarisation atomique sur la polarisation électronique, une « influence du milieu » Le travail de Swarts (2) sur les composés fluorés organiques en donne de très nombreux exemples, dont voici quelques-uns .

TABLEAU 7

	R M α		R. M β		R M γ	
C^5H^{12}........	25.31	— 0.141	25.522	— 0.172	25.748	— 0.179
$C^5H^{11}Fl$...	24.99		25 350		25.569	
C^7H^{16}	34 452	— 0.088	34.986	— 0.118	35.294	— 0.136
$C^7H^{15}Fl$. . .	34.364		34 868		35.158	
CH^3—CH^2 OH	12.866	+ 0.045	13 060	+ 0.076	13 171	+ 0 092
CH^2FlCH^2OH.	12.821		12.954		13.079	

On voit que le fluor peut amener une dépression ou une exaltation de la P_E

Les tables d'Eisenlohr (3), montrent que la valeur de la R. A. de l'oxygène pour la raie Hα est différente et va en augmentant dans les groupes O H, dans les combinaisons éthérées et dans les groupes carboniles.

(1) D'après Nasini et Costa, voit Eisenlohr, *Spectrochemie organischer Verbindungen*, Enke, Stuttgart, 1912.

(2) F Swarts, Journ Chim Phys, **20**, 30, 1923

(3) Tables de Landolt, 5e édition, Berlin, Spinger, 1923

Comme autre exemple, la valeur de la R. A. de l'azote trivalent pour la raie Hα est de 2 309 dans les amines primaires, de 2 478 dans les secondaires et 2 808 dans les tertiaires (v. tabl. 8),

Pour montrer l'importance que peut avoir la manière dont les atomes sont liés entre eux, remarquons qu'une liaison éthylénique augmente en moyenne pour la raie Hα la valeur de la R A du carbone de 1 686, et qu'une liaison acétylénique l'augmente de 2 323 , lorsque dans une même molécule, il y a plusieurs liaisons éthyléniques, leur position respective joue un rôle sur la valeur de la R M

Pour montrer l'influence de la place des atomes dans une molécule citons, parmi les cas d'isoméries, les dérivés dihalogénés éthyléniques (1) et les isomères dihalogénés de position du benzène (2) ; dans les formes cis-éthyléniques et orto-benzéniques, là où les atomes d'halogène sont les plus rapprochés dans la molécule, la R. M est plus petite que dans les formes trans et para, pour lesquelles la distance entre les halogènes est plus grande ; tout se passe comme si, lorsque les halogènes sont plus éloignés, ils se gênaient moins pour concourir à la polarisation

Un des points les plus importants est de savoir quels sont les atomes ou les groupes d'atomes voisins de celui dont on cherche la valeur de la R. A En effet, si nous nous plaçons à l'intérieur de la molécule électriquement neutre extérieurement, tout se passe comme si nous nous trouvons dans un milieu ionisé Or, la polarisation mutuelle des ions est beaucoup plus grande que celle des molécules neutres même polaires ; on peut considérer que les forces électriques pour les molécules neutres polaires sont, comme nous le verrons plus loin, inversement proportionnelles à la troisième puissance de leur distance, tandis que pour les ions, c'est la deuxième puissance qui intervient, ainsi le champ électrique d'un ion monovalent à une distance de 10^{-8} centimètres, qui est l'ordre des distances atomiques, est de 10^{8} volt centimètres La déformation subie sera d'autant plus forte que la charge d'un des ions et la déformabilité de l'autre seront plus grandes, ces polarisations mutuelles des ions peuvent avoir pour conséquence une diminution ou une augmentation de la valeur de la P_E de l'atome dans la molécule (3)

Ces exemples prouvent, qu'en général on ne doit pas parler de la valeur de la R. A d'un élément, mais des limites entre lesquelles cette valeur varie

2° Nous rappelons ce qui a été dit de la dispersion dans le domaine de la P_E plus la bande d'absorption est proche de la fréquence de mesure, plus

(1) Pour les isomères éthyléniques en général Gladstone, *Berichte*, 14, 2 540, 1881.

(2) Pour les isomères de position du benzène Eisenlohr, *Spectrochemie organischer Verbindungen, loc. cit*, p 165

(3) Cf. p 142

la valeur de l'indice sera exaltée On ne devrait par conséquent comparer que des valeurs de la R A. mesurées avec des fréquences très éloignées des fréquences d'absorption Le mieux serait de prendre la valeur R A_0 extrapolée pour $\nu = 0$ et n[illegible]une valeur de la R. A pour une raie du spectre visible, et il sera préférable, toutes choses égales d'ailleurs, d'utiliser une valeur obtenue expérimentalement plutôt que par le calcul Comparons par exemple (voir tableau 8), les valeurs de la R A. du plomb à différentes fréquences pour deux composés dont l'indice est très différent. Plus la fréquence à laquelle l'indice est mesurée est basse, plus cette différence diminue : ainsi pour $\lambda = 434 m\mu$, cette différence est de 3 52 , pour $\lambda = 656 m\mu$, elle est de 2 68 Il apparaît donc que dans plusieurs cas, la cause des variations de valeur de la R A. d'un même élément dans divers composés est due partiellement au fait que la zone d'absorption ultra-violette est plus ou moins éloignée des fréquences avec lesquelles les indices sont mesurés, puisque plus l'on va vers l'infrarouge, plus la différence entre les valeurs de la R. A diminue , dans les cas d'isomérie qui ont été cités plus haut, par exemple, lorsque les molécules sont relativement simples, cette influence de la position de la bande d'absorption sur la valeur de la R M. semble générale en ce sens que c'est l'isomère qui absorbe le plus dans l'ultra-violet, qui a la plus forte valeur de la R M (1) Le travail de Voellmy donne à ce sujet une série d'exemples très complets des relation existent entre la dispersion et l'absorption (2)

Dans le tableau suivant nous donnons les valeurs de la R A pou[illegible] rentes fréquences, pour différents atomes en indiquant, pour un même [illegible]ment, les valeurs extrêmes de la R A. trouvées dans la littérature ; pour [illegible] plomb par exemple, ces valeurs extrêmes sont prises sur plus de 66 compos[illegible] différents

TABLEAU 8

Substances	Symbole	Hα	D	Hβ	Hγ
Groupe méthyle ...	CH^2	4.598	4 618	4.668	4 710
Carbone ..	C	2 413	2.418	2 438	2 466
Hydrogène....	H	1.092	1.100	1 115	1.222
O dans groupe hydroxyle.. .	O′	1 522	1 525	1.531	1.541
O dans groupe carbonile	O″	2.189	2 211	2.247	2.267

(1) J Errera et Victor Henri, C R Acad , Paris, **180**, 548, 1925, **180**, 2049 (1925) et J Errera, *Journal de Physique*, **7**, 216 (1926)

(2) H Voellmy, *loc cit.*

Substances :	Symbole	Hα	D	Hβ	Hγ
Chlore.	Cl	5.933	5.967	6.043	6.101
Brome.	Br	8.803	8.865	8.999	9.152
Iode.	I	13.757	13.900	14 224	14.521
Liaison éthylénique .	=	1.686	1.733	1.824	1 893
Liaison acéthylénique	≡	2.328	2.398	2 506	2.538
Azote dans les amines primaires	$H^2N—C$	2.309	2.322	2.368	2.397
Azote dans imides tertiaires	C—N=C	3 740	3 776	3.877	3.962
Sodium non ionisé. . .	Na	2.83	2.80	3.00	—
Sodium ionisé (1) . .	Na^+	2.52	2.56	2.71	—
Silicium dans (2). . .	$Si\ Cl^4$	4.84	4 84	4 89	4.95
Silicium dans.	$(CH^3)^3SiSi(CH^3)^3$	8 46	8.54	8.75	8.94
Plomb dans (3).	$Pb(CH^3)^4$	17.07	17 31	17.94	18 50
Plomb dans.	$(C^2H^5)^3\ PbC^2H^5$	19 75	20.12	21.12	22.02
Cadmium dans (4). .	$Cd(CH^3)^2$	12.40	21 61	13 10	13.55
Cadmium dans . . .	$Cd(C^5H_{11})^2$iso	13 11	13 33	13.91	14.44
Soufre dans Mercaptans (5).	C–S–H	7 63	7.66	7.83	7.91
Soufre dans Dithiocarbonate.	S‖–C–S–S–C–‖S	11.25	11.50	12.17	—
Fluor valeur moyenne (6)	Fl.	0.945			

Pour résumer, nous dirons que pour un même milieu non ionisé, P_E reste constant avec la température et la pression aux faibles dilutions et diminue avec l'augmentation de densité dans les milieux concentrés, cette diminution étant due aux forces de couplage Lorsqu'il s'agit de la $P_E = RA$ de mêmes atomes dans différentes molécules, il y a lieu de considérer qu'à température et pression égales, elle ne peut être constante, puisqu'il faut tenir compte entre autres de l'état de valence de ces atomes, de la polarisation mutuelle des atomes ionisés à l'intérieur de la molécule (qui peut avoir une influence tendant à faire augmenter ou diminuer la R. M) et enfin, du fait que la lumière pour laquelle l'indice est mesuré peut se trouver à une distance variable de la zone d'absorption.

(1) Quinze premières lignes Eisenlohr, *Tabl. de Landolt-Boernstein*, 5e édit.
(2) A Bygden, *Zeit Phys Chem*, **90**, 244, 1925
(3) Gruttner et Krause, *Annalen Chemie*, **415**, 344, 1918
(4) E Krause, *Ber der deutsch Chem Ges*, **50**, 1813, 1917
(5) Price et Twiss, *Journ Chem Soc*, **101**, 1263, 1912.
(6) F Swarts, *loc cit*, voir page précédente 73

B) ***Polarisation atomique***

Passons au domaine des polarisations atomiques. Il est limité du côté des hautes fréquences de façon mal définie par le début de la zone où les mouvements de vibration des atomes commencent à jouer un rôle qui vient modifier la valeur de l'indice Le domaine de la P_A contient d'abord la deuxième partie de la courbe en S reliant la dernière des absorptions électroniques à la première des absorptions atomiques Cette partie du domaine forme donc, pour employer le schéma habituel, la branche négative de dispersion normale de la zone d'absorptions atomiques Le domaine de la P_A contient ensuite pour les solides et les liquides les nombreuses bandes d'absorptions atomiques, dont nous avons déjà parlé dans le deuxième chapitre de notre exposé, qui commencent généralement à quelques μ et finissent vers les 300 μ Le domaine contient enfin la branche positive de dispersion normale de la dernière absorption atomique du côté des basses fréquences Cette dernière branche est celle qui nous intéresse le plus puisqu'elle donne, à la limite, la valeur de la somme des pola[illegible] électroniques et atomiques. Pour obtenir la valeur de cette so[illegible] est nécessaire de faire une distinction entre les milieux dont les mol[illegible] ont un dipole permanent et ceux dont les molécules n'en ont pas [illegible] ces derniers, la polarisation $(P_E + P_A)_0$ s'obtient naturellement en prenan[illegible] la limite de cette dernière branche positive de dispersion atomique, lorsq[illegible] la fréquence tend vers O. Pour les milieux dont les molécules ont un dipole permanent au contraire il faudra, pour obtenir la polarisation $P_E + P_A$, chercher par extrapolation la limite de la dernière branche positive de dispersion atomique Celle-ci s'incurve en effet de nouveau dès le début du hertzien ($\lambda =$ quelques millimètres pour les liquides) dans la région où les dipoles permanents commencent eux aussi à suivre les inversions du champ.

La première remarque à faire au point de vue expérimental est qu'on ne peut mesurer la valeur de la P_A seule, mais seulement la somme $P_E + P_A$, car les fréquences qui entraînent les atomes entraînent également les électrons.

1° *Méthodes de Mesure*

a) Dans l'infrarouge

Occupons-nous d'abord des méthodes de mesure de $P_E + P_A$ basées sur l'emploi de fréquences plus grandes que celles qui entraînent les dipoles permanents et que l'on pourra donc utiliser, que le milieu renferme ou non ces dipoles

La méthode la plus simple pour mesurer n dans ce domaine est de faire de la réfractométrie proprement dite par une méthode dioptrique utilisant un prisme, comme dans le domaine de la polarisation électronique. La plupart des milieux ont cependant une absorption si notable dans l'infrarouge lointain, que cette méthode n'est utilisable que dans l'infrarouge proche (1).

Une méthode indirecte de détermination de n a été employée principalement par Rubens et ses élèves Elle consiste à calculer n en partant de la mesure du pouvoir réfléchissant R (2)

En dehors des sources de lumière déjà citées, les expérimentateurs ont employé pour l'infrarouge les rayons restants des cristaux. Rubens appelle ainsi ceux que ce dernier réfléchit sélectivement . en effet, au voisinage de certaines bandes d'absorption, le pouvoir réfléchissant peut devenir 20 à 30 fois plus fort que dans les bandes d'absorption normale, et il suffit de 4 à 5 réflexions pour sélectionner une longueur d'onde bien définie (ou du moins un domaine étroit de longueurs d'ondes) , dans ce cas la réflexion est dite à tort « métallique » ; elle trouve son origine dans le mouvement des ions dans le réseau, ces rayons disparaissant en effet quand on dissout le cristal. Les rayons restants, employés communément, ont des longueurs d'onde comprises entre 20 et 300 μ

b) Dans le hertzien

Parlons maintenant des méthodes de détermination de $P_E + P_A$ lorsque la polarisation totale est égale à leur somme. Ces méthodes ne conviennent que pour des milieux n'ayant pas de dipoles permanents Ce seront ces mêmes méthodes qui nous serviront dans le domaine suivant de la P_P^E puisque les fréquences qu'elles utilisent sont aptes à faire suivre aux dipoles permanents les inversions du courant

En utilisant ces méthodes, on peut obtenir, pour les milieux ayant des dipoles permanents, une valeur approchée de la somme $P_E + P_A$ de la manière suivante On élimine la polarisation due aux dipoles permanents en solidifiant le milieu et en faisant les mesures à quelque 10 degrés en dessous du point de fusion et avec des fréquences de l'ordre de 10^6 Si l'on est suffisamment loin du point de fusion, les dipoles permanents, quel que soit leur état d'association, sont en effet tous bloqués et ne peuvent

(1) Voir par exemple Marwin, *Phys Rev*, **34**, 161, 1912

(2) Voir p. 9.

suivre les inversions du courant : la fréquence seuil pour laquelle ils commenceront à concourir à la polarisation sera d'autant plus basse que l'on sera plus loin du point de fusion. Nous reviendrons sur ces observations à la page 127.

Dès 1888, des mesures réfractométriques à travers des prismes de dimensions adéquates ont été faites par Hertz (1) avec des ondes hertziennes de un mètre Dans ces expériences et celles d'autres auteurs qui ont continué cette étude, les rayons émis par un oscillateur sont concentrés sur un prisme par un premier miroir parabolique ; après le passage à travers le prisme, les rayons sont de nouveau concentrés par un second miroir parabolique sur un circuit détecteur en résonance dans lequel se trouve un instrument de mesure (2).

Les méthodes expérimentales les plus usitées (3) de détermination directe de n, permettant d'obtenir par le calcul la valeur de la polarisation totale, peuvent être symbolisées à l'aide des relations (voir pages 9 et 10).

$$n = \sqrt{\varepsilon} \text{ et } n = \frac{\lambda_0}{\lambda_1}$$

Le choix de la méthode de mesure dépend de la conductivité ohmique du milieu à étudier, de son état physique, du domaine de fréquence hertzienne que l'on utilise et de la précision que l'on désire : pour les gaz, dont l'indice est très peu différent de l'unité, la précision devra naturellement être très grande

α *Méthodes reposant sur la mesure de ε*

Le p i s d'un milieu (ε) se détermine généralement soit par une mesure de sa capacité, soit par une mesure de l'effet des forces électriques qui s'y exercent.

1° MESURE DES CAPACITÉS — Les méthodes de mesure des capacités partent de la notion de p i s conçu comme facteur de proportionnalité entre le champ électrique H et l'induction B La capacité C d'un conden-

(1) H Hertz, *Wied Ann*, **36**, 769, 1889.

(2) A Righi, *Lumière électrique*, 48, 601, 1893 , P Lebedew, *Wied Ann*, **56**, 1, 1893 ; J C Bose, *Phil Mag*, **43**, 53, 1897, travaille avec une longueur d'onde d'un demi-inch et une méthode basée sur l'angle critique

(3) Voir par exemple E Schroedinger, *Handbuch der Elektrizität u d Magnetismus*, édité par Prof Graetz, t I, Barth, Leipzig, 1916, J Errera, *Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden*, édit par Prof Abderhalden Abt 3, Teil A, Heft 5 H. Armagnat et L. Brillouin, *Les mesures en haute fréquence*, Chiron, Paris (1924).

sateur est le facteur de proportionnalité entre la quantité d'électricité Q qui lui est donnée et le potentiel V qu'elle atteint.

$$Q = CV \tag{127}$$

Si on emploie du courant continu, donc une méthode statique, qui ne convient que pour un milieu isolant, on peut, en délimitant par un anneau de garde des lignes de force du champ électrique dans le condensateur, faire une mesure absolue du p. i. s. en effet, la capacité du condensateur ayant le milieu de p. i. s. ε, comme milieu intermédiaire, est égale à ε C, C étant la capacité de ce même condensateur dans le vide

La mesure de la capacité et par suite du p. i. s. se ramène donc à la mesure de différences de potentiel et de quantités d'électricité sur des instruments de mesure adéquats

Une autre méthode de mesure de la capacité d'un condensateur avec un milieu intermédiaire isolant, repose sur l'emploi du galvanomètre balistique On peut succinctement la définir comme suit on décharge dans un galvanomètre un condensateur préalablement chargé; la déviation de l'aiguille est proportionnelle à la quantité d'électricité cédée qui est elle-même proportionnelle au p. i. s. du milieu

En pratique, pour les mesures physico-chimiques, on utilise des méthodes basées sur l'emploi de courant alternatif qui permettent de faire des mesures sur des milieux relativement conducteurs et d'établir les courbes de dispersion Ces méthodes sont des méthodes relatives de mesures de p. i. s. et non des méthodes absolues On part d'une substance étalon dont le p. i. s. est supposé connu et l'on mesure la capacité (C_1) d'un condensateur en adoptant cette substance de p. i. s. ε_1 comme milieu intermédiaire, on mesure ensuite la capacité (C_0) de ce même condensateur dans le vide (plus exactement dans l'air dont le p. i. s. est d'après une des dernières mesures 1.000594 à 0° et 760 millimètres) (1). Enfin on la mesure avec le milieu à étudier (C_x) dont on cherche le p. i. s. (ε_x) Le rapport des valeurs des capacités est égal au p. i. s. cherché; on peut ne pas tenir compte des capacités des différentes amenées de courant. La formule qui donne ε_x est ainsi.

$$\varepsilon_x = (\varepsilon_1 - 1)\frac{C_x - C_0}{C_1 - C_0} + 1 \tag{128}$$

L'augmentation de la charge du condensateur, lorsqu'on introduit un

(1) A. P. Carman et K. H. Hubbard, *Physic. Rev.*, **29**, 299, 1927.

milieu matériel, trouve son origine dans la polarisation de ce dernier déplacement des charges, de façon à former des dipoles induits non permanents dans le cas des molécules n'ayant pas de dipoles permanents et, déplacement des charges, plus orientation des dipoles lorsqu'ils existent.

A titre d'exemple nous donnons ci-dessous la coupe de deux condensateurs types pour les mesures des milieux liquides Le premier est le classique condensateur de Nernst (1); le second présente l'avantage que la capacité à mesurer n'est pas influencée par la capacité de la vapeur qui

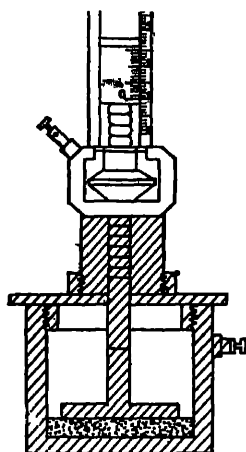


Fig 14

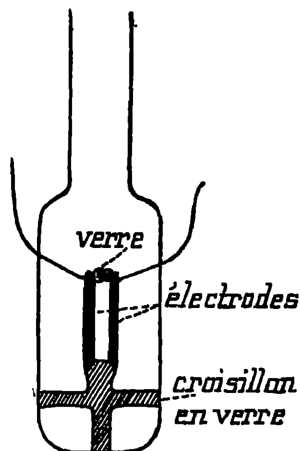


Fig 15.

surmonte le liquide et qui, dans certains cas, peut être une cause d'erreurs

Même en courant alternatif, pour les milieux liquides et gazeux on peut, comme l'a proposé R Darbord, faire des mesures absolues de p i s en utilisant un condensateur spécial dans lequel le champ électrique des lignes de force est nettement défini, comme dans le cas de l'anneau de garde pour le courant continu Nous reproduisons ci-dessous le schéma de l'appareil de Darbord et la description qu'il en fait (2)

Une rotation, permet d'amener les armatures A et B de ce condensateur dans deux positions relatives extrêmes, à 180° l'une de l'autre La coupe PQ représente en traits pleins l'appareil en position I, et en traits pointillés l'appareil en position II, et il est évident que la capacité croît quand on passe de I à II.

(1) R Darbord, C. R *Acad. Sciences*, Paris, 1193 (1927)
(2) W Nernst, *Zeitsch f Physik Chem* 14, 622 (1894).

Au niveau du plan MN, la distance des deux armatures est constante out le long de la circonférence et les lignes de forces sont radiales La rotaion, ne change pas ces lignes de force, et ainsi le plan MN sépare le conensateur en deux parties sans influence électrostatique l'une sur l'autre. n particulier, pour la partie inférieure, tout se passe comme s'il y avait ifluence totale entre les deux surfaces en regard C'est sur cette proriété qu'est basée la méthode.

Au-dessus du plan MN, la distribution des lignes de force varie quand

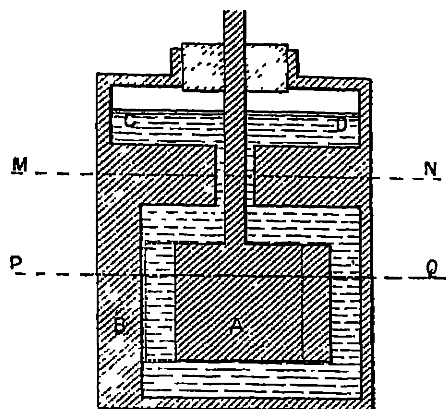
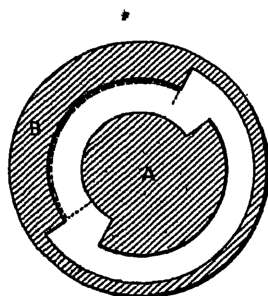


FIG. 16.



Coupe PQ

FIG 17

n introduit le liquide jusqu'en CD, mais la capacité correspondant à cette artie supérieure reste la même quand on passe de la position I à la posiion II.

Au-dessous du plan MN, comme dans le cas de l'influence totale, les gnes de force conservent la même forme quand on remplit le condensaeur et, par conséquent, la capacité correspondant à cette partie inférieure st simplement multipliée par la constante diélectrique du liquide

Appelons dans le cas de l'air, C la capacité de la partie supérieure, C_1 t C_2 les capacités de la partie inférieure pour les deux positions I et II, ans le cas où l'on emploie un liquide de p i s ε comme milieu intermédiaire ces mêmes capacités deviennent respectivement, C', εC_1 et εC_2.

La constante diélectrique est alors

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon C_2 - \varepsilon C_1}{C_2 - C_1}$$

Après avoir parlé des condensateurs servant à ces mesures, disons quelues mots de la mesure même de leur capacité en courant alternatif.

Le point délicat, si le milieu intermédiaire est conducteur, est de tenir compte de cette conductivité (σ) qui peut venir fausser la mesure de la capacité . suivant la fréquence employée, la limite de conductivité tolérée variera , plus la fréquence sera élevée, plus le milieu pourra être cc
Le maximum de la longueur d'onde est donné par la relation

$$\lambda_m = \frac{\varepsilon}{2 \pi \sigma c}$$

pour une solution acqueuse où $\varepsilon = 80$ et $\sigma = 0\ 1\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$ la d'onde maximum est de 5 centimères (1)

Parmi les méthodes de mesure de capacité qui emploient l alternatif, nous citerons *les méthodes de résonance* et les *mé… pont.*

Sources de courant. L'expérimentateur a besoin de rayonnements chromatiques, dont les longueurs d'ondes sont comprises entre q millimètres et les longueurs d'ondes les plus grandes correspondan très basses fréquences.

Pour le domaine compris entre un mètre et quelques centaines de kilomètres, la lampe à trois électrodes est un outil idéal qui émet des ondes entretenues. Pour les fréquences ordinaires, les montages de ces lampes sont classiques (2), pour les ondes de l'ordre du mètre, on utilisera les montages de Barkhausen ou de Mesny (2). Pour les ondes plus courtes qu'un demi-mètre environ et pour faire la liaison avec l'infrarouge, on ne dispose, en général, que d'émetteurs d'ondes amorties pour les ondes de l'ordre de dix centimètres à un mètre, citons l'émetteur type Blondot où deux sphères métalliques reliées par un fil formant self sont plongées dans de l'huile, ce circuit émetteur oscillant de petites dimensions étant alimenté par un transformateur, citons encore le procédé d'émission dû à Arkadiéwa, où les ondes sont émises par des grains métalliques de petite dimension plongés dans de l'huile, avec laquelle ils forment une espèce de bouillie constamment agitée par une hélice et qui sont chargés par le courant d'un transformateur (3)

Méthodes de résonance — Les expérimentateurs qui les emploient ont

(1) R Pechold, *Annalen der Physik*, **83**, 427, 1927.
(2) Voir par exemple R Mesny, *Les ondes électriques courtes*, Conf -rap sur la Phys., Presses Universitaires, Paris, 1927. Delcelier, Guinchant et Hirsch, *Ondes électriques*, **53**, 189, 1926
(3) G Arkadiewa, *Physikalische Zeitschrift*, **24**, 152, 1924.

utilisé généralement les longueurs d'onde comprises entre 50 centimètres (1) et quelques milliers de mètres (2).

Le principe de ces méthodes consiste à mettre la capacité à mesurer en parallèle avec un condensateur étalonné qui se trouve dans un circuit oscillant en résonance avec un autre circuit générateur La mesure de la capacité inconnue sera donnée par la variation de capacité du condensateur étalon nécessaire pour que le circuit dans lequel on la place soit de nouveau en résonance avec l'émetteur. Pour savoir si le circuit de mesure est en résonance, on peut détecter le courant qui le traverse par une galène, un couple thermoélectrique ou une lampe à trois électrodes montée en détectrice et le mesurer avec un appareil sensible de mesure de courant continu. On peut également déterminer s'il y a résonance en utilisant une méthode de battements : deux générateurs émettent à des fréquences très proches, les oscillations émises donnent un battement qui est un son audible que l'on amplifie ; en faisant varier la capacité d'un des circuits émetteurs on amène les deux générateurs en résonance · il y a alors silence La capacité à mesurer est mise en parallèle avec le condensateur étalonné d'un des générateurs et la variation de capacité nécessaire pour retrouver la fréquence de résonance est la capacité cherchée Pour les ondes plus courtes qu'un mètre, on simplifie le plus possible le dispositif comme l'a réalisé Drude dans ce que l'on a appelé sa seconde méthode : on emploie un petit condensateur de faible capacité contenant le milieu à étudier, cette capacité étant en parallèle avec une self variable formée de deux tubes métalliques à coulisse, dont on peut varier la longueur Ces deux tubes qui jouent en même temps le rôle de fil de Lecher, forment avec la capacité un circuit oscillant qui est couplé avec un émetteur à ondes très courtes Un tube de Geissler ou un élément thermoélectrique, est placé près des fils à un nœud des ondes qui s'y propagent. Lorsque la capacité du condensateur varie (C^1, C_0, C_x) (3) on devra faire varier la longueur des fils formant self pour que le tube de Geissler soit à nouveau placé à un nœud des ondes Cette mesure de la variation de la self permet de calculer le p. i s (4)

Cette seconde méthode de Drude a été modifiée par Hellmann et Zahn pour les mesures dans les milieux très conducteurs (solution d'électrolytes

(1) Cf par expl P Drude, *Zeit J Physik Chem*, 23, 267, 1897, et 40, 635, 1902, San Ischiro Mizushima, *Bull Chem. Soc Japan*, t I, 47, 1926

(2) Cf. par expl W Graffunder, *Ann d Phys*, 70, 225, 1923, où l'on voit l'influence de la conductivité sur la mesure de capacité à différentes fréquences.

(3) Pour l'explication de ces notations voir page 80.

(4) Pour les derniers perfectionnements apportés à cette méthode et la littérature, v Bodo Voigt, *Zeit. f. Phys.*, **44**, 70, 1927.

forts de concentration $3 \cdot 10^{-1}$ N), ces expérimentateurs ne mesurent pas la résonance mais l'amortissement (1).

Les *méthodes de pont* ont été utilisées depuis les fréquences les plus basses jusqu'aux environs de 10^7. Elles permettent de mesurer la capacité de milieux relativement conducteurs par compensation de la résistance ohmique pendant la mesure de capacité. Le dispositif expérimental comporte trois parties : la source de courant (qui sera une de celles citées plus haut), le pont lui-même et le dispositif de zéro du pont. Le pont peut se composer de capacités, de résistances et de selfs. Décrivons succinctement le pont de capacité formé par 4 condensateurs dont un, variable et étalonné, est le condensateur de mesure. Deux extrémités du pont sont couplés avec l'émetteur par l'intermédiaire d'un circuit à capacité et self variables, de telle façon que le pont soit en résonance avec l'émetteur pour les différentes fréquences de mesure choisies. Les deux autres extrémités du pont sont reliées au dispositif de zéro. La capacité à mesurer est branchée en parallèle au condensateur étalonné du pont ; en parallèle avec une capacité se trouvant sur l'autre branche du pont, est encore placée une résistance électrolytique variable permettant de compenser les fuites éventuelles de la capacité à mesurer.

Comme instrument de zéro pour les basses fréquences jusqu'à environ 20 000, un simple téléphone rend les meilleurs services. Lorsque les fréquences ne sont plus audibles, on peut utiliser soit un tikker et un téléphone, soit un des redresseurs de courant cités plus haut, suivi d'un appareil de mesure de courant continu ; Cagniard (2) emploie comme instrument de zéro un électromètre à cadran en montagne idiostatique. Il remédie au manque de sensibilité de son appareil par les deux artifices suivants : 1° il crée une résonance dans la diagonale du pont en y introduisant une self-induction très grande et une capacité très petite ; l'électromètre est branché aux bornes de la self ; 2° il profite de ce que l'électromètre a une capacité variable avec la position de l'aiguille pour accroître la sensibilité qui ne se trouve plus limitée que par l'instabilité des lampes qui alimentent le pont.

2° MESURE DE L'EFFET DES FORCES ÉLECTRIQUES. — Ces méthodes de mesure du p. i. s. sont peu employées dans la pratique courante. Elles déterminent les effets des forces électriques et sont basées sur la loi de Coulomb, qui dit que les forces qui agissent entre deux corps chargés sont proportionnelles au p. i. s. du milieu interposé, si le potentiel est maintenu constant par variation de charge, et inversement proportionnelles au p. i. s.

(1) Hellmann et Zahn, *Phys. Zeitsch.*, **26**, 680, 1925 ; **27**, 636, 1926.
(2) Cagniard, *Thèse*, Paris (1927).

du milieu si la charge reste constante, ce qui entraîne une variation du potentiel.

On peut diviser ces méthodes de mesure en deux groupes. Dans le premier groupe, on mesure *sur les conducteurs mêmes* les forces qui dépendent du milieu intermédiaire ; dans le second, on mesure l'effet des forces *sur le diélectrique même* ; on mesure les forces auxquelles est soumis un morceau de diélectrique placé dans un champ électrique par suite de la polarisation qui y est induite. Comme type de réalisation du premier groupe de méthode, citons l'emploi de l'électromètre à cadran, dans lequel le milieu intermédiaire peut être soit l'air, soit le milieu à étudier, pourvu qu'il soit isolant.

Citons comme type de réalisation de deuxième groupe, la méthode de Furth (1) de l'ellipsoïde qui, avec une fréquence de mesure de 50 périodes, donne une précision de 2 à 3 pour 100 pour des milieux, dont la conductivité peut atteindre $4 \cdot 10^{-3}\ \Omega^{-1}\ \text{cm}^{-1}$. Dans cette méthode un ellipsoïde de révolution en platine est suspendu entre les plaques parallèles d'un condensateur également en platine. Le tout baigne dans le liquide à étudier. L'axe de révolution de l'ellipsoïde est horizontal et fait avec le champ du condensateur un angle θ. Le champ électrique donne à cet ellipsoïde un moment de torsion

$$D = E^2 A \sin . \theta \varepsilon$$

ε est le p. i. s. à déterminer et A ne dépend, comme le montrent les calculs de Furth, que des dimensions de l'ellipsoïde et de la conductivité des deux milieux ; si la conductivité du milieu liquide (solution d'électrolytes) est très différente de celle de l'ellipsoïde (métal), A en devient indépendant et est ainsi une constante de l'appareil : une mesure d'angle permet alors de déterminer le p. i. s.

β *Méthodes reposant sur la mesure des longueurs d'ondes*

Les méthodes de mesure d'indice basées sur la relation

$$n = \frac{\lambda_0}{\lambda_1}$$

consistent à mesurer directement la longueur d'onde d'une onde hertzienne de fréquence de l'ordre de 10^8 le long de fils de Lecher placés d'abord dans l'air (λ_0) puis dans le milieu à étudier (λ_1). Ces méthodes permettent de mesurer le p. i. s. de milieux ayant une conductivité pouvant atteindre

(1) Furth, *Zeit. f. Phys.*, **22**, 98, 1924, **44**, 256, 1927, Pechold, Ann. d. Phys., **83**, 417, 1927.

10^{-2}, elles sont connues sous le nom de première méthode de Drude La source de courant et les détecteurs des nœuds ou des ventres de l'onde sont les mêmes que ceux indiqués pour la seconde méthode de Drude

γ) MÉTHODE INDIRECTE BASÉE SUR LA THÉORIE DE CLAUSIUS MOSOTTI

Nous avons exposé page 40 cette théorie qui ne peut convenir que pour les milieux n'ayant pas de dipoles permanents En partant du volume propre occupé par les molécules et de la densité, on peut calculer la valeur du p. i s des milieux non polaires, et l'on trouve ainsi des nombres qui sont en bonne concordance avec ceux auxquels conduisent les méthodes directes (1).

2° **Résultats expérimentaux** — Examinons les résultats expérimentaux obtenus dans le domaine $P_E + P_A$ Nous considérerons d'abord la $P_E + P_A$ elle-même , puis nous étudierons la limite de la dernière branche de dispersion normale positive qui à la limite donnera $(P_E + P_A)_0$, nous déduirons enfin par différence, de la connaissance des valeurs limites de P_E et de $P_E + P_A$, la valeur limite de P_A.

D'une façon générale nous pouvons dire que l'indice, le p i s des milieux sans dipoles permanents, à la limite de la dernière branche de dispersion normale positive, est caractérisé par sa faible valeur numérique, son faible coefficient de température et par le fait qu'il augmente légèrement au moment de la solidification

a) DISPERSION DANS LE DOMAINE $P_E + P_A$

Dans les figures 18 et 19 nous donnons pour le quartz et le rutile (TiO^2) dans le domaine $P_E + P_A$ les courbes de dispersion du pouvoir réfléchissant R (dont n est fonction), l'extrémité de ces courbes tend vers les valeurs de R_0 à l'aide desquelles on pourra calculer la valeur limite de l'indice (n_0) pour le domaine $P_E + P_A$ (2).

Le rutile est intéressant, car c'est le solide qui a de loin la plus forte exaltation de l'indice dans le domaine de la P_A. Il ne peut être question pour lui de dipoles permanents puisqu'il est à l'état solide loin du point de fusion et qu'en tous cas la fréquence de mesure est beaucoup trop élevée pour pouvoir entraîner des édifices aussi volumineux D'autre part, cette exaltation n'est pas due au Ti du TiO^2 puisque le $TiCl^4$ a un p i s de 3 Il n'est

(1) R Lorenz et W Herz, *Zeitschr anorg Chem* , **127**, 205 et 369, 1923.
(2) H Rubens, *loc cit.*, v plus loin p 96

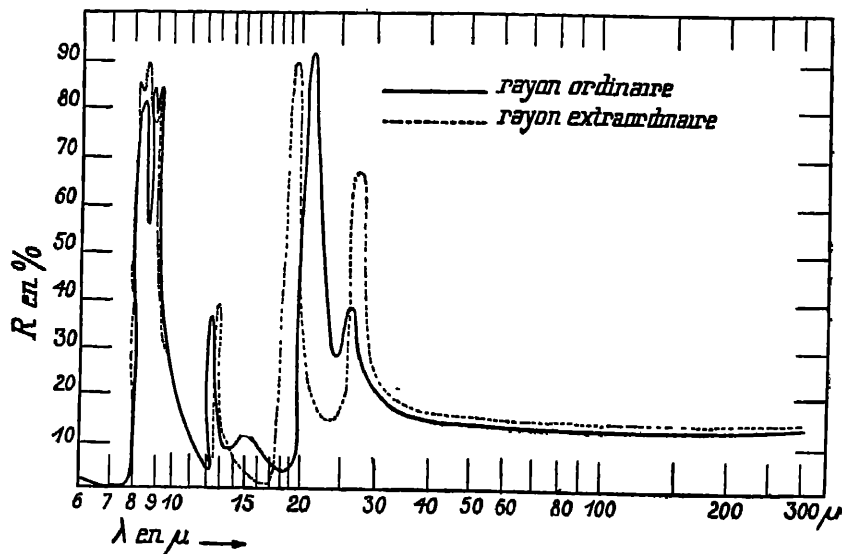

rayon ordinaire
rayon extraordinaire
R en %
90
80
70
60
50
40
30
20
10
6 7 8 9 10 15 20 30 40 50 60 80 100 200 300 μ
λ en μ

FIG. 18.

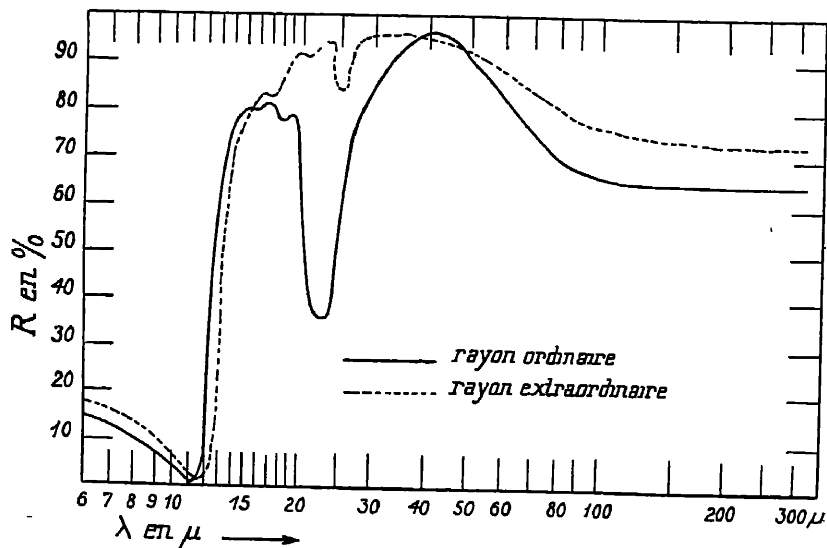

rayon ordinaire
rayon extraordinaire
R en %
90
80
70
60
50
40
30
20
10
6 7 8 9 10 15 20 30 40 50 60 80 100 200 300 μ
λ en μ

FIG. 19

pas dû non plus à une impureté du rutile (Fer ou un de ses oxydes, etc.), le TiO^2 chimiquement pur ayant un p. i s du même ordre de grandeur (p. i. s. de 110).

Dans la figure 7, du chapitre II, nous avons étudié, en représentant la dispersion de l'indice, le cas idéal d'une fréquence propre électronique et d'une fréquence propre atomique, dans les figures (18 et 19) nous voyons quelle est la complexité qu'ont en réalité les variations d'indice dans l'infrarouge

Nous avons déjà dit (chapitre II, p. 29) que les formules représentant la dispersion, en dehors des zones de dispersion anormale, peuvent toutes se ramener au type

$$n = A + \sum_n \frac{C_i}{\nu_i^2 - \nu^2} \tag{129}$$

Plus on va vers le hertzien, plus le signe sommatoire devra porter sur un grand nombre de termes, chacun de ceux-ci étant dû à une fréquence propre de résonance d'éléments constitutifs En effet, la fréquence devenant de plus en plus petite, il y aura de plus en plus d'éléments constitutifs qui auront le temps de suivre les inversions du courant.

Examinons dans les grandes lignes la concordance des formules de dispersion et des résultats de l'expérience dans le cas de milieux solides, liquides et gazeux d'une part, pour des régions qui peuvent être voisines d'une fréquence de résonance sans cependant en contenir et d'autre part pour ces fréquences de résonance mêmes (1). Nous résumons ici certaines observations communes aux domaines de la P_E et de la $P_E + P_A$

Résultats expérimentaux relatifs aux zones de transparence — Un grand nombre d'expérimentateurs ont montré la bonne concordance des formules du type précédent avec les résultats expérimentaux, aussi bien dans l'ultra-violet que dans le visible et l'infrarouge, pour les milieux solides et les milieux liquides sans dipoles permanents Donnons à titre d'exemple le tableau suivant établi par Rubens (2) pour le quartz Il s'étend de l'ultra-violet à l'infrarouge Pour établir la valeur calculée de l'indice, qui figure dans la troisième colonne, Rubens a employé une formule du type précédent en ne tenant compte que d'une seule fréquence propre dans l'ultra-violet ; aussi, dès que l'on s'approche de l'infrarouge, la concor-

(1) Pour une étude détaillée de la question et une bibliographie complète, voir F Jentsch, *Die Brechungsindices im Allgemeinen, Handbuch der Phys. Optik, loc cit*, 192 et *id.*, *Dispersion und Absorption*, par H Falkenhagen, p 766

(2) Wood, *Optique Physique, loc cit*, t II, p. 55.

dance avec les résultats expérimentaux n'est-elle plus bonne ; la formule employée pour obtenir les valeurs qui figurent dans la cinquième colonne tenait compte de deux fréquences propres : l'une située dans l'ultra-violet, l'autre dans l'infrarouge. L'accord des résultats expérimentaux et des résultats théoriques se maintient jusqu'aux dernières mesures

TABLEAU 9

λ en μ	n observé	n calculé	Δ	n calculé	Δ
0.198	1.65070	1.65077	+ 0.00007	1.65077	+ 0.00007
0.274	1.58750	1.58757	+ 0.00007	1.58757	+ 0 00007
0.358	1.56400	1.56395	— 0.00005	1.56395	— 0.00005
0.434	1.553869	1.5539	+ 0 00003	1.5539	+ 0.00003
0.534	1.54663	1.5466	+ 0.00003	1.5466	+ 0.00003
0.656	1.541807	1.5419	+ 0.00009	1.5419	+ 0.00009
1.160	1.5329	1.5330	+ 0.0001	1.5329	0
1.617	1.5271	1.5271	0	1.5269	— 0.0002
1.969	1.5216	1.5221	+ 0.0005	1.5216	0
2.32	1.5156	1.5162	+ 0 0006	1.5152	— 0.0004
2.60	1.5099	1.5111	+ 0.0012	1.5096	— 0.0003
2.86	1.5039	1.5057	+ 0.0018	1.5034	— 0.0005
3.06	1.4985	1.5013	+ 0.0028	1.4983	— 0.0002
3.21	1.4942	1.4980	+ 0.0038	1.4944	+ 0 0002
3.42	1.4877	1.4926	+ 0 0049	1 4879	+ 0.0002
3.67	1.4798	1.4861	+ 0.0063	1.4799	+ 0 0001
3.84	1.4739	1.4812	+ 0.0073	1 4738	— 0 0001
4.01	1.4678	1.4761	+ 0.0083	1.4683	+ 0.0005
4.15	1.4619	1.4717	+ 0.0098	1.4616	— 0.0003
4.26	1.4567	1.4682	+ 0.0115	1.4570	+ 0.0003

Inversement, en partant des courbes expérimentales de dispersion dans le visible, différents auteurs ont pu prévoir la position des bandes d'absorption dans l'infrarouge, que l'expérience a ensuite confirmée. Ils sont partis d'une formule analogue à (129) en y introduisant un terme dont la racine carrée représente l'indice de réfraction du milieu pour des radiations de longueur d'onde infinie (n_∞) et en supposant le coefficient d'absorption égal à zéro. Ils trouvent pour l'indice de réfraction, en n'introduisant que deux termes sous le signe sommatoire, la valeur suivante :

$$n^2 = n_\infty^2 + \frac{C_E}{\lambda^2 - \lambda_E^2} + \frac{C_A}{\lambda^2 - \lambda_A^2} \qquad (130)$$

En développant le dernier terme en série, la formule précédente peut s'écrire sous la forme

$$(131) \qquad n^2 = n_\infty^2 + \frac{C_E}{\lambda^2 - \lambda_E^2} - \left(\frac{C_A}{\lambda_A^2} + \frac{C_A \lambda^2}{\lambda_A^4} + \frac{C_A \lambda^4}{\lambda_A^6} \cdots\right)$$

En ne conservant, en première approximation, que les trois premiers termes du développement qui se trouve entre parenthèses, on peut écrire

$$(132) \qquad n^2 = a^2 + \frac{C_E}{\lambda^2 - \lambda_E^2} - K\lambda^2 - K_1\lambda^4$$

en posant

$$a = n_\infty^2 - \frac{C_A}{\lambda_A^2}, \qquad K = \frac{C_A}{\lambda_A^4} \qquad \text{et} \qquad K_1 = \frac{C_A}{\lambda_A^6}$$

On voit que le rapport $\frac{K}{K_1}$ est uniquement fonction de λ_A ; on a

$$(133) \qquad \frac{K}{K_1} = \lambda_A^2$$

ce qui fait que la détermination des constantes K et K_1 par des mesures faites dans le visible, permet de déterminer la fréquence propre dans l'infra-rouge

Ainsi pour le cas du quartz, la fréquence infrarouge, en la calculant d'après la formule ci-dessus, devait se trouver à 10.4 μ. L'expérience a montré qu'au lieu d'une bande unique à 10 4, il y en avait trois à 8 5, 9 2 et 20.75 μ Il aurait donc fallu introduire ces trois fréquences au lieu de la fréquence unique supposée, en le faisant, l'accord des valeurs théoriques et expérimentales devient encore meilleur.

Disons encore quelques mots de la position de ces bandes d'absorption correspondant aux fréquences propres des éléments constitutifs du milieu. Nous n'entrerons pas dans les détails, puisque ces recherches ne nous intéressent que pour autant que la position de ces bandes détermine l'allure des courbes de dispersion de la réfraction.

Nous avons vu qu'il suffisait souvent pour représenter approximativement la courbe de dispersion dans le domaine de la P_E et de la $P_E + P_A$ de ne considérer que deux fréquences propres, l'une dans l'ultra-violet correspondant à une résonance électronique, l'autre dans l'infrarouge correspondant à une résonance atomique Les deux constantes C qui se rapportent aux termes placés sous le signe sommatoire de la formule (129) sont très différentes.

Haber (1) a donné pour les corps à l'état solide la relation empirique suivante qui relierait les longueurs d'onde de résonance :

(134) $$\frac{\lambda_{I\,R}}{\lambda_{u\,v}} = \sqrt{\frac{m_{I\,R}}{m_{u.v.}}}$$

m étant les masses supposées des éléments constitutifs oscillants. En supposant que dans l'ultra-violet ce sont des électrons et dans l'infrarouge des édifices de poids moléculaire M, il trouve la relation

(135) $$\lambda_{u.v.}\, 42{,}81 \sqrt{M} = \lambda_{I.R}$$

L'accord avec l'expérience est très bon , pour NaCl par exemple, Martens (2) en prenant, d'après les mesures faites dans l'infrarouge, $\lambda_{IR} = 51{,}2\ \mu$ calcule $\lambda_{u\,v} = 156\ 4\ \mu\mu$, le poids moléculaire étant 58 46. D'après la courbe de dispersion, le même auteur avait trouvé pour $\lambda_{u\,v}$ 156 3 $\mu\mu$.

Plus récemment Herzfeld et Wolf ont représenté avec succès la dispersion de dérivés alcalins halogénés solides en employant la formule (62) avec trois fréquences de résonance (3) Ils sont arrivés également à une interprétation physique des deux fréquences ν_i et $\bar{\nu}_i$, c'est-à-dire à calculer la position des fréquences propres en partant d'autres propriétés physiques $\bar{\nu}_i$ est la fréquence de résonance modifiée par suite du couplage, dont nous avons parlé lors du passage de la formule de dispersion de Lorentz (form 57) à celle de l'indice (form 62) L'énergie correspondant à la fréquence propre modifiée $\bar{\nu}_i$ est égale à la somme $Q_E + Q_G$, Q_E est l'énergie nécessaire pour arracher un électron de l'atome (affinité électronique), Q_G correspond à la force (force de coulomb) nécessaire pour écarter la charge élémentaire et vaincre les attractions des autres ions du réseau et peut se calculer d'après les données cristallographiques , l'existence d'une différence $\nu_i - \bar{\nu}_i$ serait due aux forces de couplage Par exemple, pour une des fréquences propres du chlore dans KCl, $Q_E = 88$ Kcal , $Q_G = 183$ Kcal Leur somme vaut donc 271 Kcal auxquelles correspond une fréquence de 1065 A , or, d'après les courbes de dispersion $\bar{\nu}_i = 1090$ A et ν_i $972 =$ A

Puisque nous parlons plus spécialement des bandes d'absorption correspondant aux fréquences de résonance infrarouges, signalons l'un des faits les plus intéressants qui ressort de leur étude qui consiste en ce qu'il y a,

(1) F Haber, *Verh d Deutsch Phys*, **13**, 1017, 1911.
(2) F. Martens, *Annalen der Physik*, **6**, 603, 1901
(3) Herzfeld et Wolf, *Annalen der Physik*, **78**, 50 et 195, 1925

dans certaines bandes, une très forte réflexion sélective appelée comme nous l'avons vu, à tort, réflexion métallique, bandes dans lesquelles donc la majeure partie de l'énergie incidente est réfléchie, tandis que dans d'autres bandes, la presque totalité de l'énergie incidente est absorbée, donc transformée en chaleur, ce sont ces dernières qui sont dues aux mouvements des atomes dans la molécule et dont la position peut être déterminée comme on l'a expliqué ci-dessus ; ces bandes sont caractéristiques de l'atome : on les retrouve à peu près à la même place dans les spectres des différentes molécules contenant cet atome Nous avons exposé page 62 que la réflexion dite métallique, au contraire, était provoquée par le mouvement des ions dans le réseau cristallin Les plus petites fréquences de ces mouvements sont fonction des grandeurs réticulaires et Madelung (1) avait prévu en 1910, avant la découverte de Laue, que cette distance des ions dans le réseau devait être égale à la moitié de la longueur d'onde correspondant à la fréquence de résonance où la réflexion est métallique

Enfin ajoutons que toute une série d'auteurs ont tenté de calculer les fréquences de résonance infrarouges en fonction d'autres constantes physico-chimiques du milieu, telles que la chaleur spécifique, la température de fusion, le coefficient de dilatation thermique, etc..

Pour les corps à l'état gazeux dont l'indice est très peu différent de l'unité et dans lesquels il n'y a presque pas de dispersion, l'hypothèse de l'existence d'une seule fréquence de résonance située dans l'ultra-violet suffit pour obtenir une représentation conforme aux données expérimentales Par exemple, tout le domaine de dispersion depuis 0.436 μ jusque 8 68 μ se laisse représenter en accord avec l'expérience en faisant appel à une seule fréquence de résonance située (2) à

75.4	$m\mu$ pour	l'air
88.09	—	l'hydrogène
83 66	—	l'oxygène

Résultats expérimentaux obtenus aux fréquences de résonance — La concordance entre les valeurs d'indice données par les formules de dispersion tenant compte de l'absorption, donc, par les formules du type (62) et (67), et les valeurs expérimentales trouvées dans les domaines d'absorption correspondant aux fréquences de résonance, est bonne L'allure de la courbe de dispersion des indices dans la zone de dispersion anomale, et l'existence

(1) E Madelung, *Phys Zeitsch*, **11**, 898, 1910
(2) S. Koch, *Nova Acta Soc. Ups*, **2**, 61, 1909

d'indices ayant une valeur plus petite que l'unité sont prévus par la théorie.

La précision actuelle des mesures n'est cependant pas encore suffisante pour pouvoir choisir de façon définitive entre les différentes formules de dispersion C'est la raison pour laquelle nous avons, dans cet exposé, utilisé une formule d'un type général (form 62).

La figure 13, qui représente la dispersion anomale de la nitrosodiméthylaniline est un bel exemple des résultats auxquels conduisent les recherches expérimentales dans ce domaine. Pour faire cette étude, Wood (1) a employé les méthodes les plus diverses : dans le visible la méthode goniométrique, dans l'ultra-violet la méthode des prismes croisés, dans le domaine d'absorption forte correspondant à la résonance même, la méthode catoptrique observant la polarisation elliptique d'un rayon réfléchi qui, à l'incidence, était polarisé rectilignement et enfin dans ce même domaine d'absorption du côté des grandes longueurs d'ondes, la méthode utilisant la mesure de l'angle brewstérien

Les gaz conviennent mieux que les liquides pour l'étude expérimentale de la dispersion dans les bandes d'absorption, car chez eux les couplages parasites entre édifices constitutifs en résonance sont moins forts et les bandes étant étroites, on peut se rapprocher de très près de la fréquence propre de résonance Ainsi, Roschtdestwensky (2), en utilisant une méthode spectrographique d'observation des phénomènes d'interférence, a pu mesurer des indices entre les deux raies D du sodium à l'état de vapeur Il a pu pousser la précision jusqu'à déterminer l'indice correspondant à des fréquences distantes de 0 4 A, et il trouve alors des écarts de 2,5 pour 100 entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées.

Donnons encore, d'après Pfluger (3), le tableau suivant (tabl 10) des valeurs de n, $n\,\alpha$ et R pour la cyanine solide dans le domaine de la polarisation électronique Cet auteur a trouvé des résultats semblables pour la fuchsine solide, pour $\lambda = 461\,m\mu$, $n = 0{,}83$, ce qui est un cas d'indice plus petit que l'unité Remarquons à ce sujet que la plus petite valeur d'indice connue a été trouvée par Drude mesurant l'indice du sodium liquide pour la raie D du sodium L'indice valait 0 0045 et le coefficient d'extinction correspondant 580, ce qui correspond à une vitesse de phase 220 fois plus grande que la vitesse de la lumière dans l'air (4)

(1) Wood, *Phil Mag*, 6, 96, 1903
(2) Voir pour la bibliographie Jentsch, *Handbuch d Physik Optik, loc cit*, p 184
(3) Voir pour la bibliographie Goldhammer, *Dispersion, loc cit*, p 89.
(4) P Drude, *Ann d Phys*, **64**, 159, 1898

TABLEAU 10

λ en Å	n	n α	R
2880	1 71	0 00	0 069
3500	1.70	0.00	0.067
3780	1.69	0.00	0.066
4000	1.69	0 00	0.066
4400	1.59	0.00	0.051
4860	1.40	0.06	0.026
5050	1 28	0.15	0 019
5200	1.19	0 26	0.022
5350	1.20	0 46	0.082
5650	1.39	0.79	0.109
5700	1.46	0.75	0.106
5890	1 71	0.69	0 123
6200	1.94	0.67	0.147
6350	2.10	0.53	0.157
6450	2.23	0.43	0.160
6560	2.19	0.27	0 143
6710	2.13	0.13	0 124

Nous exposerons à la fin du chapitre IV ce qui concerne la mesure de l'indice de réfraction des métaux, qui, à plusieurs points de vue, est comparable à la mesure de l'indice pour les fréquences de résonance.

Les mesures des courbes d'absorption et de la dispersion anomale correspondante peuvent servir de base pour le *calcul du nombre d'éléments constitutifs* qui sont la cause de cette dispersion et de cette absorption, on utilisera une des formules qui donnent la dispersion en fonction du nombre d' « électrons actifs » (formules du type (59-60).

Ce problème s'est posé pour certains cristaux d'halogénures alcalins contenant des atomes étrangers, tels les cristaux de KBr contenant du plomb, qui sont phosphorescents (1) , on suppose que ce sont les mêmes électrons qui participent à la dispersion et à la phosphorescence, et on suppose en outre que le nombre d'électrons dispersifs est du même ordre de grandeur que celui des atomes de plomb qui participent aux phénomènes.

Bredig (2) étudie la dispersion et l'absorption de KBr + Pb Il

(1) Pohl et Rupp (*Ann d. Phys* , **81**, 1161, 1926 considèrent trois sortes de dérivés halogénés alcalins phosphorescents, ceux ayant une couleur de « première espèce » provoquée par des atomes alcalins dissous, ceux ayant une couleur de deuxième espece provoquée par des atomes étrangers dissous et ceux ayant une couleur provoquée par des corps dissous se trouvant à l'état colloïdal

(2) Bredig, *Zeit. f Physik*, 46, 73, 1927.

montre d'abord que pour le domaine de fréquence envisagé KBr seul ne présente pas d'absorption, il introduit ensuite ses résultats expérimentaux dans la formule de dispersion de Voigt qui exprime que

$$S_i = \frac{n_0 \nu_0 m \mu}{dn \pi e^2} \left[dn^2 + \frac{\alpha^2 \lambda_0^2}{16 \pi^2} \right];$$

s_i est le nombre d'électrons dispersifs, λ_0 et ν_0 la longueur d'onde et la fréquence du maximum d'absorption, n_0 l'indice normal pour λ_0, $d\,n$ est le maximum observé de la variation d'indice ($n_0 - n$ max), μ est la moitié de la largeur de la bande d'absorption observée, α la moitié du coefficient d'absorption observée, e et m la charge et la masse de l'électron, le tout en unités convenables L'auteur trouve ainsi que le nombre d'ions de plomb actifs est environ 600 fois plus petit que le nombre d'ions trouvé par l'analyse chimique du sel fondu

b) Mesures dans l'infrarouge lointain

Examinons maintenant les valeurs de l'indice données par des mesures faites dans l'infrarouge lointain

Rubens et ses élèves ont trouvé des valeurs de n pour des fréquences de l'ordre de 10^{12}, fréquences supérieures à celles qui entraînent les dipoles permanents et inférieures généralement à celles de la dernière fréquence de résonance atomique (1) Pour des fréquences comprises entre quelque 20 μ et 300 μ, ces expérimentateurs ont mesuré des pouvoirs de réflexion R pour de nombreux milieux solides et quelques milieux liquides En partant de la relation de Maxwell, ils déduisent de R la valeur de n^2 Voici quelques-uns de leurs résultats :

Tableau II

Substances (2)	R observé	n^2 = calc d'après R	n^2 = mesuré ds hertzien
Calcite	25,0	9,0	8,3
Marbre	24,5	8,8	8,2
Gypse	22,1	8,2	7,5
$CaFl^2$	19,9	6,8	6,82
NaCl	17,9	6,1	5,82
KCl	14,0	4,8	4,75

(1) *Berliner Ber Akad. Wissensch*, 4, 1915, 12, 80, 1919, 198, 1919 ; 211, 1921

(2) Un tableau résumant toutes les valeurs trouvées pour les solides *Ber. Berl Akad. Wissensch*, 899, 1919.

Substances	R observé	n^2 = calc. d'après R	n^2 = mesuré ds hertzien
KBr	14,9	5,1	4,66
KI	15,8	5,4	5,10
NH^4Cl	19,8	6,8	6 85
NH^4Br	21,1	7,3	6,98
AgCl	31,4	12,6	10,9
AgBr	35,6	16,7	12,1
AgCN	17,3	5,9	5,57
$HgCl^2$	19,1	6,5	6,52
HgCl	33,5	14,5	9,36
$TlCl^3$	56,7	50,4	35
$TlBr^3$	59,7	61,0	42
TlI^3	50,3	33,7	30
$PbCl^2$	51,8	37,5	42 (1)
Rutile, rayon ordinaire	64,4	83	87
— — extraordinaire	73,3	167	173
Quartz — ordinaire	12,7	4,4	4,44
— — extraordinaire	13,6	4,7	4,65
H^2O	15,1	5,15	81
H^2SO^4	21,7	7,5	94
Glycérine	9,4	3,55	56,2
Huile de ricin	4,8	2,42	4,78
Alcool éthylique	5	2,48	26

Nous voyons que ces auteurs ont comparé leurs résultats pour $\lambda \backsim 300\ \mu$ aux valeurs trouvées dans le hertzien : cela n'est évidemment possible que sous deux conditions :

1° Que les milieux n'aient pas de dipoles permanents (cause des valeurs si discordantes pour l'eau et la glycérine) ou que ces dipoles soient bloqués (milieu à l'état solide loin du point de fusion) ,

2° Que les mesures soient effectuées avec une lumière infrarouge de fréquence suffisamment basse pour être à la fin de la branche de dispersion normale positive qui suit la dernière absorption atomique. Ainsi dans presque tous les cas, le p i s , calculé d'après les mesures faites avec $\lambda \backsim 300\ \mu$ est légèrement supérieur à celui trouvé expérimentalement dans le hertzien ce qui prouve que l'on n'a pas encore atteint la valeur limite vers laquelle tend la dernière branche de dispersion normale positive Dans certains cas, au contraire, lorsque le p i s trouvé dans l'infrarouge pour un milieu sans

(1) D'après nos mesures la valeur du p. i. s. du Pb Cl^2 dans le hertzien est 28 et non 42 *loc. cit.*, p 146.

dipoles permanents, est inférieur à celui trouvé dans le hertzien, cela veut dire qu'il y a encore des fréquences de résonance qui doivent se trouver à des fréquences plus basses que 300 μ. Dans les deux cas la fréquence de l'onde de mesure n'était pas assez basse.

c) Mesures dans le Hertzien

Les mesures dans le hertzien donnent les effets des $P_E + P_A$ loin des fréquences de résonance pour les milieux sans dipoles permanents dans les trois états physiques et pour les milieux ayant des dipoles permanents, à l'état solide seulement et dans les conditions de mesure que nous avons déjà exposées

Influence de la température. — Examinons quelles sont, pour les milieux sans dipoles permanents les variations de $P_E + P_A$ avec la température.

La densité étant constante, Sänger (1) mesure à des températures variables et à l'état gazeux, le p. i s. de CH^4 et CCl^4, qui n'ont pas de dipoles permanents; ses résultats montrent une constance remarquable du p. i s., donc de $P_E + P_A$, avec la température, ce qui confirme l'hypothèse fondamentale que, lorsque le nombre de molécules par unité de volume (N') reste constant, la polarisation reste constante, et que les forces de couplage sont indépendantes de la température et dépendent seulement de N'.

TABLEAU 12

CH^4		CCl^4	
T	$\varepsilon - 1 \cdot 10^5$	T	$\varepsilon - 1 \cdot 10^5$
291.7	84.2	360.8	273.6
343.4	84.0	397	268.6
367.7	86.1	415.8	271.9
388.8	85.1	432.4	274.8
414.8	84.5		

A densité variable, et à l'état gazeux, le p i. s. varie avec la température, mais la polarisation $(\varepsilon - 1) v$ (v étant le volume spécifique) reste presque constante car les molécules sont trop éloignées pour que les forces de couplage interviennent. Les résultats suivant obtenus pour l'azote sont dus à Zahn (2).

(1) R. Sänger, *Phys. Zeit*, 27, 556, 1926. Fréquence employée : 1,6 10^6
(2) C. T. Zahn, *Physical. Rev.*, 27, 457 (1926) Fréquence employée 1, 10^6.



TABLEAU 13

T	$(\varepsilon - 1)\,10^6$	$(\varepsilon - 1)\,v\,10^6$
84	1.898	572
197	792	572
273	581	581
562	283	583

A densité variable, N′ pouvant varier, à l'état liquide, les corps sans dipoles permanents présentent une augmentation du p i s. et une diminution de $P_E + P_A$ lorsque la température s'abaisse. Le coefficient de température de la formule de Lorentz-Lorenz est donc positif A densité variable, à l'état solide, le p. i s. et $P_E + P_A$ diminuent également avec la température. Ces résultats sont semblables à ceux trouvés dans le domaine de la P_E seule. La diminution de $P_E + P_A$ pour les milieux non ionisés avec l'augmentation de densité est due à l'action de consolidation des dipoles induits les uns sur les autres (V. p. 73 à 76) En d'autres termes, cet effet serait dû à la variation des forces de couplage, dont l'augmentation de densité, c'est-à-dire du nombre de molécules par unité de volume ne suffit pas à expliquer toute l'action.

Donnons comme exemple, à l'état liquide et à l'état solide, les chiffres relatifs au Benzène (1).

TABLEAU 14

T	ε	$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\frac{1}{D}$
87	2.290	0.2863
193	2.322	0 3089
253	2.340	0.3181
284	2.3	0.3402
328	2.40	0.3416
373	2.131	0.3463
473	1.920	0.3520

Isnardi, pour les milieux suivants, sans dipoles permanents, a également trouvé un coefficient de température positif : sulfure de carbone, tétrachlorure de carbone et métaxylol, ce dernier corps est situé à la limite des milieux caractérisés par la présence ou l'absence de dipoles permanents.

(1) K. Tangel, *Ann. d. Phys*, 4, **10**, 748, 190, H. Isnardi, *Zeitsch. f Phys.*, 9, 1922, p. 153; et W. Graffunder, *Ann. d. Phys*, **70**, 1923, p. 225.

Nous exposerons en détail (page 110), lors de l'étude des milieux dont les molécules sont polaires, l'application de la théorie de Debye à l'interprétation des mesures de p. i. s. de corps à l'état gazeux à différentes températures Nous verrons que l'on peut entre autres déterminer si les molécules sont polaires ou non et calculer les valeurs de $P_E + P_A$. Nous donnons ci-dessous, pour des milieux non polaires à l'état gazeux, les valeurs de $P_E + P_A$, $P_E = RM_0$ et P_A que nous avons ramenées à 0° et 760 mm. de pression

TABLEAU 15

Substances	$P = P_E + P_A$	$P_E = RM_0$	P_A
C^2H^2	9,96 (1)	8,06 (4)	1,90
C^2H^4	10,8 (1)	10,43 (4)	0,37
C^2H^6	11,2 (1)	11,19 (4)	0
N^2	4,33 (1)	4,33 (4)	0
CO^2	7,36 (7)	6,57 (4)	0,79
CH^4	7,3 (2)	6,53 (2)	0,77
CCl^4	26,8 (2)	26,6 (2)	0,2
Ar.	4,26 (3)	4,15 (4)	0,11

Changement d'état. — Passage de l'état de vapeur à l'état liquide. — La polarisation ne varie presque pas au passage de l'état de vapeur à l'état liquide. Ainsi pour le CCl^4 liquide à l'ébullition $P_E + P_A = 27{,}84$ (5), à l'état de vapeur à 15° $P_E + P_A = 27{,}68$ (6), pour le benzène et le sulfure de carbone Lebedew trouve qu'il y a peu de différence entre la polarisation à ces deux états.

Passage de l'état liquide à l'état solide — Pour les corps n'ayant pas de dipoles permanents, il y a augmentation du p. i. s. au passage de l'état liquide à l'état solide, mais $P_E + P_A$ reste pour ainsi dire constant, l'augmentation du p i. s. étant compensée par une augmentation de densité Le tableau suivant donne pour une série de corps sans dipoles permanents les valeurs du p. i. s. et des polarisations à l'état liquide et solide. Rappelons que la valeur de la polarisation que nous adoptons pour un solide anisotrope ne peut être considérée que comme une valeur approchée

(1) Calculé d'après les mesures de CT Zahn, *Physik. Rev* **27**, 757 (1927)
(2) Calculé d'après les mesures de R. Sänger, *Physik. Zeit*, **27**, 556 (1926).
(3) Calculé d'après les mesures de H J v Braunmühl, *Physik Zeit*, **28**, 141 (1928).
(4) Calculé d'après les mesures données par les tables de Landolt.
(5) Calculé d'après les mesures de T. V. Grim et W. A. Patrick, *Journ. Amer Chem. Soc.*, **45**, 2794 (1927).
(6) Calculé d'après les mesures de Cordonnier et Guinchant, *C R. Académie*, Paris, **185**, 1448, (1927).
(7) Calculé d'après les mesures de H. A. Stuart, *Zeit. für Physik*, **47**, 457 (1928).

TABLEAU 16

Substance	ε				P = PE + PA		PE	PA
	Liquide		Solide		Liquide	Solide	Liquide	
C^6H^6	5°,5	2,31	5°	2,60	26,54	26,70	Rm_0 25,06 (1)	1,48
C^6H^{12}	6°,5	2,06	6°	2,14	27,76	27,84	Rm_0 27,02 (1)	0,74
$C^6H^4Cl^2$ para	55°	2,42	20°	2,67	37,8	38,11	Rm_0 34,8 (2)	3
$C^6H^4Br^2$ —	95°	2,57	20°	2,93	43,56	44	— —	—
$C^2H^2Cl^2$ trans.	21°	2,28	—	—	23,07	—	Rm_0 19,87	3,20
C^2H^2ClBr —	17°	2,50	—	—	26,54	—	Rm_0 ∾ 23	∾ 3,54
$C^2H^2Br^2$ —	18°	2,72	—	—	29,9	—	Rm_0 25,07	4,8
$C^2H^2I^2$ —	83°	3,19	27°	∾ 3,2	41,8	∾ 42	Rm_0 calc. (5) 36,21	5,6
CCl^4	20°	2,32	— 40°	2,45	29,52	29,14	Rm_0 25,79 (3)	3,73
$PbCl^4$	20°	2,78	— 10°	∾ 2,8	41,2	∾ 41	Rm_0 calc. (5) 41,8 à 40,8 (4)	—
$TiCl^4$	20°	2,81	— 30°	3,17	40,83	39,77	Rm_0 35,09 (3)	5,74
$SnCl^4$	20°	2,84	— 40°	3,26	44,4	43,39	Rm_0 33,77 (3)	10,63

(1) J Timmermans
(2) Calculé d'après les mesures d'indice de J Kalff, thèse, Amsterdam (1924)
(3) Calculé d'après les indices donnés dans les tables de Landolt, 5e éd., (1923).
(4) Gruttner et Krause. *Liebigs'Annalen*, 45, 350 (1918).
Remarque Les autres valeurs figurant dans ce tableau, résultent soit de mesures que nous a soit de mesures personnelles inédites. La fréquence employée pour les mesures était env. 10^6.
(5) Calculé d'après les R. A. des constituants.

Nous voyons que pour les corps non polaires la valeur de la polarisation totale $P = P_E + P_A$ à l'état liquide est généralement peu différente de celle de la polarisation électronique ($P_E = RM_0$) Comme nous l'exposerons Debye a fait remarquer que ce fait était un critère qualitatif pour déterminer que les molécules d'un corps étaient non polaires. Il faut de plus que la valeur de la polarisation à l'état liquide pur soit la même que celle que l'on trouve en partant des mesures à l'état de solution diluée (v p 111); ce dernier fait prouve que le corps n'est pas associé; mais il n'est pas une preuve de non-polarité puisque nous verrons que l'éther (v. p. 109), dont les molécules sont polaires, n'est pas associé.

Nous pouvons ajouter comme second critère de non polarité que le p. i. s. du solide, mesuré à haute fréquence (v. p 100), doit être légèrement supérieur à celui du solide.

Nous donnons, dans le tableau 16, quelques valeurs de $P = P_E + P_A$, calculées par J W. Williams (1), d'après ses mesures en solution diluée dans le benzène. La valeur pour le benzène est calculée d'après des mesures en solution dans le CCl^4. Nous avons extrapolé les valeurs de $P_E = RM_0$ en partant des valeurs données dans les tables de Landolt.

TABLEAU 17

Substance	$P = P_E + P_A$	P_E	P_A
C^6H^6	26,7	25,1	1,6
$CH^3(CH^2)^4CH^3$	30,5	29,2	1,3
CS^2	22,2	19,9	2,3
CCl^4	28,2	25,8	2,4
$C^6H^4(CH^3)^2$p.	36,7	34,6	2,1

Influence de la pression. — L'influence de la pression sur le p. i. s est à rapprocher de l'influence de la température ; il faut tenir compte de la variation relative de la pression interne, des forces de couplage et de la densité. Lorsque la pression augmente, le p. i. s. augmente, mais la $P_E + P_A$ diminue. Ainsi pour le benzène le p i s. passe de 2 2765 à 50 at. à 2 3412 à 700 at ; $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\frac{1}{d}$ au contraire passe de 0.3373 à 50 at. à 0 3297 à 700 at. (2). Dans la figure de la page 123 nous montrons la variation de cette même fonction pour le CS^2

(1) J Williams Cf. plus loin, p 115.
(2) C Franck, *Ann. d. Phys*, 77, p. 159, 1925. Bibliogr. de la question Cagniard, thèse Paris, 1927.

d) Influence de la nature des constituants atomiques sur la valeur de $P_E + P_A$.

Si l'on étudie l'influence de la nature des constituants atomiques sur la valeur de la somme $P_E + P_A$, on remarque que l'hypothèse de l'additivité rend beaucoup moins bien compte des phénomènes que dans le domaine de la polarisation électronique seule En effet, comme nous le verrons plus loin, la polarisation atomique P_A d'une molécule ne se déduit pas, par additivité, de la connaissance de la P_A des atomes constituants

e) Valeur de $P_E + P_A$ pour les corps ayant des dipoles permanents

Pour les corps ayant des dipoles permanents, nous avons déjà dit qu'il n'y avait que très peu de mesures de $P_E + P_A$ à l'état liquide, et qu'il en manquait à l'état gazeux faites avec des fréquences supérieures au temps de relaxation des dipoles permanents. Dans les tableaux (21 et 23) nous donnerons quelques valeurs approchées de $P_E + P_A$ trouvées dans le hertzien pour les solides ayant des dipoles permanents aux autres états Nous exposerons également dans le chapitre suivant (v p. 108) comment, en s'appuyant sur la théorie de Debye, on peut trouver la valeur de la $P_E + P_A$ des corps ayant des dipoles permanents en déterminant la polarisation molaire à différentes températures; ces corps sont soit à l'état gazeux, soit à l'état liquide, lorsqu'ils ne sont pas associés, ce qui du reste est fort rare.

f) Valeur de P_A

Les valeurs de P_A sont calculées en soustrayant celles de P_E correspondant à R M_0 des valeurs de $P_E + P_A$ La difficulté consiste à déterminer exactement cette valeur de R M_0, qui est une valeur extrapolée, car, comme nous l'avons vu, le passage du domaine de la polarisation électronique à la polarisation atomique est continu (courbe en S) il est donc difficile de déterminer exactement le moment où la polarisation atomique commence à se faire sentir

Nous avons inscrit dans le tableau 18 des valeurs de P_A pour des corps polaires et non polaires (cf tableaux 15, 16, 17)

Rappelons que le P_A doit représenter l'effet dû aux mouvements de vibrations des atomes dans la molécule

1° Nous voyons que la valeur de la P_A est généralement faible par rapport à la valeur de P et P_E et qu'elle n'est pas additive pour une molécule

TABLEAU 18

CORPS NON POLAIRES				CORPS POLAIRES			
ETAT GAZEUX		ETAT LIQUIDE		ETAT GAZEUX		ETAT LIQUIDE-SOLIDE	
Substance	P_A	Substance	P_A	Substance	P_A	Substance	P_A
		CCl_4	3,73	HBr	0,19	$C_2H_2Cl_2$ cis	3,4
CH_4	0,77	C_6H_6	1,48	HI	0,70	C_2H_2ClBr cis	3,6
CO_2	0,79	C_6H_{12}	0,74	NH_3	0,49	$C_2H_2Br_2$ c	5,3
C_2H_2	1,90	$C_6H_4Cl_2$ para	3	SO_2	0,9	$C_2H_2I_2$ cis	8,0
C_2H_4	0,37	$C_2H_2Cl_2$ trans	3,20	N_2O	0	$C_6H_4Cl_2$ ortho	5,8
C_2H_6	0,01	C_2H_2ClBr trans	3,5	CO	0,09	$C_6H_4Cl_2$ méta	4,4
N_2	0	$C_2H_2Br_2$ trans	4,8	HOH	5,30	$C_6H_4Br_2$ ortho	3,8
Ar	0,11	$C_2H_2I_2$ trans	5,6	CH_3OH	10,80	$C_6H_4Br_2$ méta	2,21
		Ti Cl_4	5,74	C_2H_5OH	23,92	$C_6H_4I_2$ ortho	1,3
		Sn Cl_4	10,63	$(C_2H_5)_2O$	8,15	HOH	1,95
		CH_3-$(CH_2)_4$-CH_3	1,3	$CHCl_3$	6,18	C_2H_5OH	5,0
		CS_2	2,3			$CHCl_3$	3,0
		$C_6H_4(CH_3)_2$ para	2,1				

des P_A des atomes ; ainsi la polarisation atomique du cyclohexane est plus petite que celle du benzène, celle de l'acétylène plus petite que celle de l'éthane.

Le tableau suivant dû à Ebert fait encore ressortir l'insuffisance de l'hypothèse de l'additivité simple. Les valeurs numériques qui y figurent représentent, pour diverses substances (1), la différence entre la polarisation totale et la polarisation électronique, la polarisation due aux dipoles permanents étant supposée nulle.

TABLEAU 19

Méthylbenzène	— Ethylb.	— Propylb. N	— Propylb. iso	— Butylb.
2.9	3.4	3	3.5	3

2° Le tableau 18 nous montre encore que la valeur de la P_A est plus élevée à l'état gazeux qu'à l'état solide-liquide (il faut évidemment tenir compte du fait que les mesures sont faites par des auteurs différents et de ce que la valeur $P_E + P_A$ est approchée), mais cette différence, qui est notable, se comprend facilement car elle correspondrait au fait que les atomes se meuvent plus librement quand la molécule se trouve à l'état gazeux.

Dans le même ordre d'idée remarquons que dans les composés en C^8, la P_A va en diminuant depuis le composé portant une liaison acétylénique, en passant par l'éthylénique, jusqu'au saturé.

Les variations de P_A avec la température semblent également très faibles, comme le montre le tableau suivant correspondant au cas du benzène, la variation de $P_E + P_A$ est due presque entièrement à la variation de P_E.

TABLEAU 20

$P_E + P_A$ (2)		$P_E = RM_{6678A}$		$P_E = RM_{4292\dot{A}}$ (3)	
65°	22.69	63°	26.09	63.	27.20
5°	22.40	3°7	25.87	3°7	26.94
Δ 0.29		Δ 0.22		Δ 0.26	

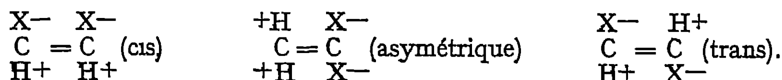
C) *Polarisation due aux dipoles permanents*

Nous avons déjà donné dans le chapitre précédent les limites de ce domaine et les méthodes expérimentales utilisées pour l'explorer.

(1) L Ebert, v. p 11
(2) W Graffunder, *loc cit.*, voir p. 84
(3) S. Kalff, thèse, Amsterdam, 1926

Les milieux dont les molécules ont des dipoles permanents sont caractérisés, d'une façon générale, par la valeur élevée de leur p. i. s, par un fort coefficient de variation négative de celui-ci avec la température, et une brusque diminution au passage de l'état liquide à l'état solide lorsque la fréquence du courant de mesure est élevée. De plus, à l'état liquide, ces milieux sont généralement associés.

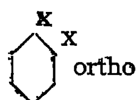
Pour bien faire ressortir ce qu'est cette polarisation due aux dipoles permanents, nous allons examiner la question suivante : la P_P dépend-elle, comme la P_E, avant tout de la nature des atomes constituant la molécule ? Non. La P_P résulte surtout de la distribution des atomes dans la molécule (donc de la place qu'ils occupent), ce qui détermine l'emplacement des barycentres des charges. Ainsi, les dérivés dihalogénés de l'éthylène (1) sont des corps formés d'atomes identiques, à savoir. deux atomes de carbone doublement liés, deux atomes d'hydrogène chargés positivement et deux atomes d'halogène chargés négativement. Les isomères cis et asymétriques où les barycentres des charges ne coïncident pas, ont une P_P et un moment électrique élevés, tandis que pour les isomères trans, où les barycentres des charges coïncident, P_P est nul et la molécule n'a pas de ...oles permanents. Les trois formules suivantes représentant ces isomères font ressortir ces différences :

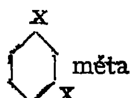


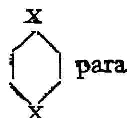
Si l'on solidifie un de ces dérivés cis, ayant à l'état liquide des dipoles permanents, et que l'on mesure son p i s à quelques dizaines de degrés en dessous du point de fusion et avec des fréquences suffisamment élevées, de sorte que les dipoles permanents ne fassent pas sentir leurs effets, on retrouve une polarisation presque égale à celle du dérivé trans correspondant, qui à l'état liquide n'a pas de dipoles permanents . *ceci montre bien que c'est la place des atomes qui est la cause de la P_P*

Les dérivés dihalogénés du benzène sont un autre exemple du même fait · pour les dérivés méta et surtout ortho, la P_P est élevée , dans la forme para qui est symétrique, la valeur de P_P est nulle. Les formules suivantes, d'où l'on peut déduire l'emplacement des barycentres des charges, illustreront encore la chose (2).

(1) J. Errera et M. Lépingle, *Bull. Acad. Roy Belg.*, 150, 1925 , J. Errera, *Journ de Phys.* 390, 1925.
(2) J. Errera, *Phys. Zeitsch.*, **27**, 764, 1926 *C R Acad Sciences*, Paris **182**, 1623 (1926);







Enfin, si nous examinons la suite continue des dérivés en C_1 : CCl^4, CCl^3H, CCl^2H^2, $CClH^3$, CH^4, le premier et le dernier de ces composés, comme la formule de constitution le fait prévoir, n'ont pas de moment électrique permanent, donc pas de P_P, tandis que les dérivés intermédiaires ont un moment électrique croissant (1)

1° *Notions concernant l'association*

Précisons quelque peu les notions actuelles sur les dipoles permanents et rappelons l'idée que l'on se fait du champ électrique à l'intérieur d'un milieu renfermant des molécules et des ions. En ne parlant que des forces d'origine électrique, si on les classe d'après leur importance, il faut considérer en premier lieu celles dues aux molécules ou aux atomes ionisés. Lorsque les molécules ne sont pas ionisées (molécules neutres), la force prépondérante est due aux dipoles permanents Viennent ensuite les forces dues aux molécules non polaires (qui n'ont que $P_E + P_A$), dont on calcule l'action en les représentant par des quadrupoles Enfin pour les gaz rares, où la symétrie est complète, les molécules seront représentées par des octopoles (2)

Pour connaître ces forces électriques qui s'excercent dans la molécule, qui sont probablement une des causes de la cohésion et certainement une cause de l'association, on calcule le gradient du potentiel d'un tel milieu ; on trouve ainsi que les attractions pour les ions seront proportionnelles au carré de la distance, pour les molécules polaires à la troisième puissance, pour les molécules non polaires à la quatrième puissance de la distance.

Nous voyons donc, lorsqu'il n'y a pas d'ions, que ce sont les molécules ayant des dipoles permanents qui exerceront les unes sur les autres l'action prépondérante et tendront à s'associer en se neutralisant l'une l'autre.

Les associations de ces dipoles influeront sur la valeur de la polarisation due à ceux-ci. En réalité, les molécules ayant un dipole permanent sont toujours plus ou moins associées et ce que nous appelons P_P tient toujours compte implicitement des associations C'est pourquoi nous appellerons $P_{P\infty}$ la polarisation dans le cas limite de dilution où les dipoles ne sont pas associés. Pour les molécules à dipoles permanents et associés, on

(1) R Sänger, *Phys Zeitsch*, *loc cit*, voir p 98.
(2) Cf. P. Debye, *Verhandl a. Schweizer. Naturf. Ges.* 2e partie, p. 128 (1926).

peut trouver $P_P \infty$ soit en faisant les mesures, sur la substance à l'état gazeux, soit à l'état de solution diluée dans un liquide n'ayant pas de dipoles permanents et en extrapolant la valeur de $P \infty = P_E + P_A + P_P \infty$ d'après les mesures faites en solution diluée *Pour calculer la valeur d'un moment électrique, on ne partira que de la valeur de $P_P \infty$*

Nous donnerons dans le chapitre IV, où nous nous occupons des milieux divisés, des types de courbes de dilution dans des solvants non polaires de milieux ayant des dipôles permanents.

Le rapport $\frac{P_P \infty - P_P}{P_P \infty}$ est une mesure de l'état d'association. Il dépend surtout, mais pas uniquement, de la grandeur du moment électrique de la molécule

Comment faut-il se représenter ces dipoles permanents? Voici, par exemple, l'idée que l'on peut se faire de la molécule biatomique d'acide chlorhydrique. Le noyau de chlore (A) porte 17 charges positives, le noyau d'hydrogène (B) 1 charge positive ; la distance entre ces deux noyaux (r_0), d'après les mesures spectrographiques est d'environ 1 27 A. Le barycentre (G) des charges positives se trouve entre les deux noyaux A et B ; $\frac{AG}{GB} = \frac{1}{17}$ et $AG = \frac{r_0}{18}$; le point G ainsi obtenu est l'extrémité positive du dipole, l'extrémité négative se trouvant soit à droite, soit à gauche du point G. Le moment de la molécule HCl étant environ $1\ 34 . 10^{-18}$ u. e s, la longueur du dipole s'obtient en divisant ce nombre par 18 *e*, qui est la somme de ses charges prises en valeur absolue, on trouve une longueur de 0.012 A. Le dipole de la molécule de HCl est donc relativement très petit.

2° *Calcul du moment électrique*

On peut calculer le moment électrique d'une molécule (μ) de plusieurs manières (1)

a) En mesurant la variation de $P \infty$ avec la température et en supposant que toute la variation de $P \infty$ provient des dipoles permanents ($P_P \infty$), que donc $P_E + P_A$ ne varie pas avec T, ce qui, comme nous l'avons vu, est vrai en première approximation surtout lorsque le nombre des molécules (N') par centimètre cube reste constant, comme dans le cas des expériences de Sänger (*loc. cit*) sur les vapeurs.

(1) Citons comme méthodes non décrites E Frivold *Physik Zeit*, **22**, 621 (1922) qui calcule les moments électriques en partant d'expériences d'électrostriction sur les gaz et M. Born et H. Kornfeld qui prennent comme point de départ les valeurs des chaleurs de sublimation, *Physik. Zeit*, **24**, 121 (1923).

On part de la relation de Debye (form. 45) que l'on peut écrire sous la forme

$$P_\infty T = a + bT$$

$$b \text{ valant } \frac{4\pi}{3} N\gamma' = P_E + P_A, \text{ et } a \text{ valant } \frac{4\pi}{3}\frac{\mu^2}{3K} = P_{P\infty}.$$

Il suffira donc de mesurer les p i. s et les densités à différentes températures ; *a*, est l'ordonnée à l'origine de la droite passant par les points représentatifs des différentes valeurs de $P_\infty T$, *b*, son coefficient angulaire. Lorsque la droite passe par l'origine, $a = 0$, c'est le cas d'un milieu n'ayant pas de dipoles permanents Nous verrons que les résultats expérimentaux confirment pleinement la théorie qui prévoyait que les différentes valeurs de $P_\infty T$ sont sur une ligne droite, et que pour les corps n'ayant pas de dipoles permanents $a = 0$

Ci-dessous la courbe que Debye a tracée d'après les travaux de diffé-

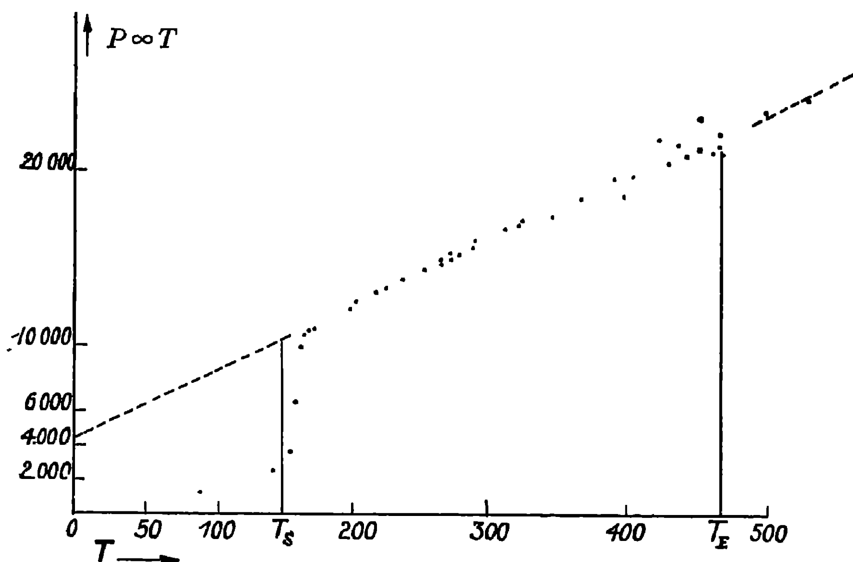


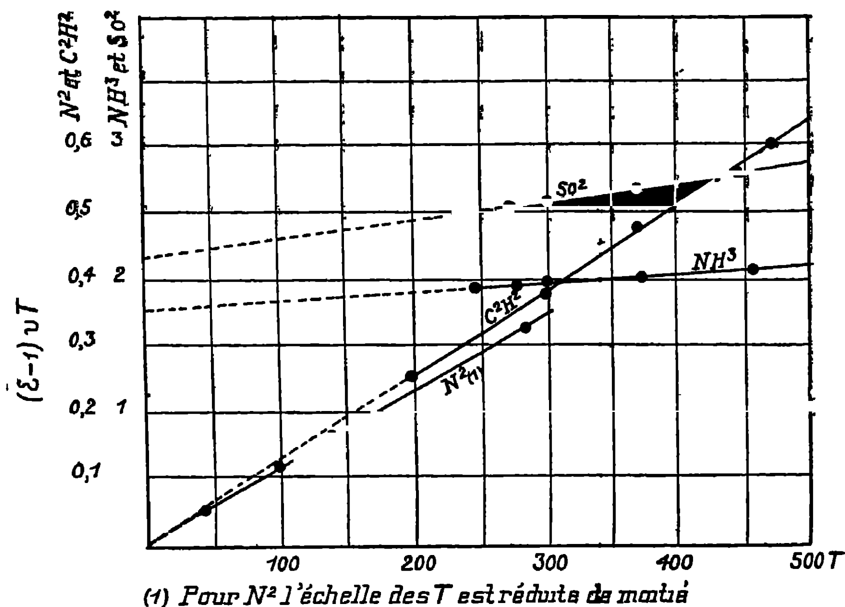
FIG. 20.

rents auteurs pour l'éther, qui est un des seuls corps dont les molécules ont un dipole permanent et ne sont pas associées à l'état liquide

D'après cette figure, $P_P = P_{P\infty} = 4\,400$; on en déduit pour μ la valeur de 0 84.10⁻¹⁸ Remarquons en passant que les derniers points représentant les valeurs expérimentales obtenues aux basses températures, qui ne sont plus sur la droite, correspondent à l'éther solide, ce qui explique la dimi-

nution de P. T. Le fait que cette diminution n'est pas plus brusque provient des montages expérimentaux utilisés (1). D'après cette même courbe $b = P_E + P_A = 38$. Connaissant la valeur de P_{E0} par des mesures d'indice faites dans le visible, la valeur de P_A s'obtient par différence.

Nous donnons dans la figure (21), d'après Zahn (2), des courbes de $P \infty T$ (plus exactement $(\varepsilon - 1) vT$, voir page 98), en fonction de T pour les gaz



(1) Pour N^2 l'échelle des T est réduite de moitié

FIG. 21.

dipolaires NH^3 et SO^2. Remarquons que pour l'azote et l'acétylène, dont les molécules sont non polaires, la droite passe par l'origine.

Pour certaines vapeurs de corps ayant des dipoles permanents, à des températures voisines du point de liquéfaction; des expérimentateurs ont trouvé des valeurs de P T. dont les points représentatifs ne se trouvaient pas sur la *droite* joignant les valeurs obtenues à des températures éloignées du point de liquéfaction. Les explications les plus plausibles sont soit l'association des molécules de la vapeur près du point de liquéfaction (3),

(1) Isnardi, *Zeit. f. Physik*, **9**, 153 (1922).
(2) C. T. Zahn, *Phys Review*, **27**, 455, 1926.
(3) Jona *Phys Zeit*, **20**, 14 (1919)

soit la formation d'une couche de liquide absorbée sur les plateaux du condensateur de mesure du p. i. s. (1).

La courbe des P. T en fonction de T pour un corps ayant des dipoles permanents à l'état liquide et dont les molécules sont associés, coupe comme le montre la figure suivante extraite de l'ouvrage de Debye, l'axe des y en un point correspondant à une valeur de *a* négative. Ce cas n'est pas prévu dans la théorie exposée. C'est l'association des molécules qui est la cause de ce fait ; la courbe est une courbe des P. T. et non des P ∞ T. Ce n'est qu'au P ∞ que la théorie s'applique :

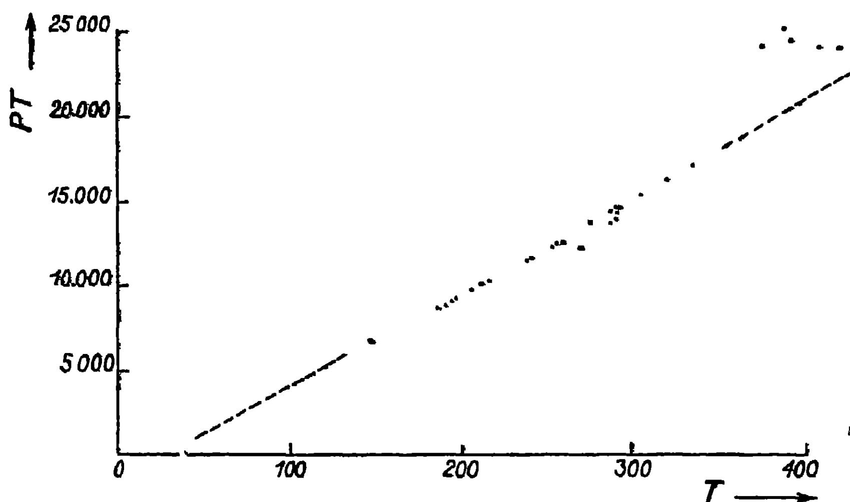


Fig. 22.

De plus, pour travailler dans les meilleures conditions, il faut ne pas être obligé de faire l'hypothèse simplificatrice relative à la constance du terme *b* avec la température, pour cela il suffit que le nombre de molécules par centimètres cube ne varie pas puisque les forces de couplage lui sont proportionnelles ;

b) Si l'on désire faire des mesures pour l'état liquide, on peut trouver la valeur de P ∞ en mesurant le p. i s pour diverses dilutions dans un milieu n'ayant pas de dipoles permanents. On calcule les polarisations d'après ces mesures de p. i s. en tenant compte, pour les différentes concentrations, du nombre de molécules du solvant et du nombre de molécules du corps dissous, ce qui permet de calculer le poids moléculaire fictif du mélange Pour trouver la valeur de $P_p \infty$ on extrapole les valeurs obtenues pour les

(1) C. T. Zahn, *Phys. Review.*, **27**, 529 (1926)

solutions diluées, on trouve ainsi la polarisation totale qu'aurait le corps s'il se comportait à l'état pur comme à l'état dilué, c'est-à-dire s'il n'y avait pas d'associations. On soustrait ensuite $P_E + P_A$ de $P\infty$; on obtient la valeur de $P_E + P_A$, soit en mesurant le p. i. s. du solide dans les conditions énumérées précédemment, soit, ce qui est aussi plus exact, en mesurant n avec des fréquences infrarouges supérieures à celles qui entraînent les dipoles permanents et inférieures à celles de la dernière fréquence de résonance atomique. On a ainsi par différence $P_P\infty$ et μ se calcule alors comme au 1° ;

c) On peut également combiner le *a*) et le *b*), c'est-à-dire mesurer en solution diluée la dépendance de $P\infty$ de la température et en déduire μ (1),

d) *Mesures spectroscopiques du moment moléculaire* — C Manneback (2) a remarqué qu'il est possible de ramener la mesure du moment électrique d'une molécule ayant un dipole permanent à celle de l'effet Stark dans les spectres de bandes de cette molécule Il s'agit toujours de gaz ou de vapeurs diluées assez éloignés de leur point critique.

D'après la théorie des quanta, les raies spectrales très voisines composant les spectres de bandes, sont émises ou absorbées lorsque la molécule passe d'un niveau d'énergie caractérisant la rotation de la molécule au niveau voisin (v p. 6), le *spectre de bandes* ainsi défini, ou spectre de « rotation pure », est situé dans l'I. R lointain. Czerny (3) l'a étudié pour les acides halogénés à l'état gazeux

Si à toutes les variations des niveaux d'énergie de rotation de la molécule se trouve superposée *une même* variation (toujours beaucoup plus grande) soit du niveau d'énergie caractérisant les vibrations des ions (atomes) constituant la molécule, soit du niveau caractérisant les mouvements stationnaires des électrons dans la molécule, soit de ces deux niveaux à la fois, les spectres de rotation apparaissent comme « fine structure », respectivement du spectre infrarouge proche ou du spectre visible de la molécule.

Enfin, la présence d'un champ électrique extérieur, même très intense, ne modifie que faiblement les valeurs des niveaux d'énergie et par conséquent les fréquences émises ou absorbées par la molécule, chaque raie des spectres de bandes est alors remplacée par plusieurs raies très voisines, et l'on a une nouvelle « structure fine » à l'intérieur de la précédente C'est l'*effet Stark* des spectres de bandes

(1) Note à la correction. J. D. Stranathan, *Physical Review*, 31, 653 (1928)

(2) C. Manneback (*loc. cit*) *Phys Zeit*, **28**, 72, 1927 et avec Debye *Nature* (London), **119**, 83, 1927

(3) Czerny, *Zeitsch. f Phys*, **34**, 227, 1925.

On montre (Manneback, *loc. cit.* et (1)) que la variation du niveau d'énergie est en général proportionnelle au carré du champ électrique (effet Stark quadratique), et est par conséquent indécelable dans les conditions ordinaires, par contre, les molécules polaires *polyatomiques*, symétriques, c'est-à-dire ayant deux moments d'inertie égaux, par exemple NH^3 présentent un effet proportionnel au champ (effet Stark linéaire).

On calcule ainsi que, en l'absence d'un champ extérieur, une raie spectrale ayant une longueur d'onde voisine de 5000 A est dédoublée par suite de la structure fine de rotation en deux spectres de bandes symétriques à raies équidistantes de 4 6 Å.

L'effet d'un champ électrique de 50 000 volt/cm. sera de séparer chaque raie du spectre de bandes en plusieurs autres distantes entre elles de 0. 11 Å. Ces valeurs sont obtenues dans l'hypothèse d'une molécule ayant trois moments d'inertie principaux égaux à 3 10^{-11}gr/cm^2 et portant un dipole permanent, dont le moment vaut 10^{-18} unité c. g s. La mesure d'intervalles de 0,1 Å semble être accessible à nos moyens actuels d'investigation. Il est remarquable (*loc cit*) que cet intervalle est indépendant de la valeur des moments d'inertie de la molécule (symétrique) considérée ; on a, en effet,

$$\delta = \gamma H C$$

δ étant l'intervalle entre les raies provenant du dédoublement par effet Stark exprimé en nombre d'ondes, γ la valeur du moment du dipole de la molécule, H celle de l'intensité du champ extérieur, et C un facteur numérique qui s'obtient immédiatement à partir de « nombres quantiques » entiers ne dépendant que de la position de la raie dans le spectre de bande choisie.

Il s'ensuit qu'il suffirait d'une mesure électrique et d'une mesure optique pour obtenir directement la valeur du moment permanent d'une molécule polyatomique symétrique (par exemple l'ammoniaque).

Les molécules biatomiques pouvant être considérées comme un cas limite des molécules ayant deux moments d'inertie égaux (un des moments d'inertie principaux nul), on serait tenté de leur appliquer la même conclusion Il faut toutefois remarquer que si les intervalles de dédoublement des raies à effet Stark linéaire sont indépendantes des moments d'inertie des molécules, il n'en est pas de même des *intensités* des raies dédoublées. Pour les molécules biatomiques, ces intensités deviendraient nulles et seule subsisterait l'influence bien faible de l'effet Stark quadratique ,

(1) C. Manneback, *Phys. Zeit.*, **27**, 563, 1926 et **28**, 514, 1927.

e) *Mesure du moment moléculaire par la mesure du moment dû à l'effet de rotation dans un champ tournant.* — Les dipoles permanents dans un liquide soumis à un champ tournant, tendent à suivre le champ Cependant, par suite de la viscosité du liquide, ils sont retenus, ils restent en arrière, d'où apparition d'un moment de rotation qui a pour conséquence de faire tourner le liquide.

Lertes (1) a mesuré le moment de rotation de liquides polaires contenus dans une sphère creuse de verre mince, suspendue dans un champ électrostatique tournant, de fréquence de l'ordre de 10^8 Born (2) a fait la théorie du phénomène. Le moment de rotation est donné par la relation

$$L = H^2 \frac{4\pi}{3} r^3 \omega \eta \left(\frac{\mu}{KT}\right)^2 \tag{136}$$

dans laquelle H est la force électrique, r le rayon de la sphère, ω la pulsation, η la viscosité, μ le moment électrique, K la constante de Boltzmann et T la température absolue. Cette méthode ne donne évidemment pas le moment électrique de la molécule isolée

f) *Calcul du moment électrique par mesure de l'effet dû à l'influence d'un champ électrique* — Debye (3) a donné une théorie des variations du p. i. s. des milieux liquides polaires pour des fréquences inférieures à 10^9 L'existence d'un champ électrique intense entraîne une diminution ($\Delta\varepsilon$) du p i s.

Le moment électrique μ est donné en fonction de la constante de Planck h, du nombre N' de molécules par cm³, du champ électrique H et de la température absolue T, par la formule ·

$$\mu = \sqrt[4]{\frac{27.45.h^3\ T^3\ \Delta\varepsilon}{4\pi(\varepsilon+2)^4 N'\ H^2}}.$$

Les résultats expérimentaux confirment cette théorie (4)

3° *Valeurs des moments électriques des molécules de* P∞ *et de ses constituants pour quelques substances*

Le tableau 21 résume certains résultats expérimentaux obtenus par la deuxième méthode (*b*). Il donne pour une série de substances ayant des dipoles permanents, les valeurs du p i. s à l'état liquide et solide (colonnes 1 et 2)

(1) P Lertes, *Zeit. f. Phys*, **6**, 56 et 257, 1921.
(2) M. Born, *Zeit. f Phys.*, **1**, 252, 1920
(3) P. Debye, *Handbuch der Radiolgie, l c*, p 777.
(4) Cf. F. Kautzsch. *Physik. Zeit.*, **29**, 105 (1928)

TABLEAU 21

Substance	ε Liquide 1	ε Solide 2	$P_E + P_A$ Solide 3	P_E 4	P_A 5	P 6	P ∞ 7	Pp ∞ 8	$\frac{Pp\infty - Pp}{Pp\infty}$ 9	$\mu \cdot 10^{18}$ 10
H^2O	0° 87,9[1]	0° 2,05[2]	5,09	Rm_0 Sol 0° 3,14[4]	1,95	17,4	64[10]	58,9	0,895	1,70[10]
$CHCl^3$	20° 4,63	— 95° 2,61	23,8	— 20° 20,83[5]	3	43,8	50	26,2	0,237	1,14
H^2SO^4	—	— 37° 3,48	19,38	—	—	—	—	—	—	—
$(CH^3)^2SO^4$	18° 49,08	— 45° 6,33	54,9	— — 21,52[5]	33,4	89,26	282	227	0,864	3,27
C^2H^5OH	21° 24,35	2,7[3]	19,5[11]	— — 12,48[5]	5	51,72	72	52,5	0,443	1,58
$C^6H^5NO^2$	—	— 55° 3,14	38,81	— — 30,86[5]	8	94,5[8]	335[8]	296	0,812	3,7
$C^2H^2Cl^2$ cis	24° 8,70	—	∾ 23	— — 19,6	∾ 3,4	54,54	87	64	0,508	1,85
C^2H^2ClBr cis	17° 7,31	—	∾ 26,5	— — 22,9	∾ 3,6	53,67	77,6	51	0,467	1,54
$C^2H^2Br^2$ cis	17° 6,62	— 72° 2,64	∾ 30	— — 24,7	5,3	53,08	61,4	31,4	0,265	1,22
$C^2H^2I^2$ cis	20° 4,46	— 30° 3,16	∾ 42	— — 34,01	8	50,53	54	12	0,292	0,75
$C^6H^4Cl^2$ ortho	20° 9,82	— 40° 3,03	40,2	— — 34,4[7]	5,8	84,07	146	106	0,585	2,24
$C^6H^4Cl^2$ méta	20° 4,90	— 35° 2,92	39	— — 34,6[7]	4,4	64,2	79	40	0,370	1,37
$C^6H^4Br^2$ ortho	20° 7,50	— 35° 3,14	43,65	— — 39,82	3,8	82,2	102	58,4	0,339	1,67
$C^6H^4Br^2$ méta	23° 4,74	— 40° 2,98	42,24	— — 40,03	2,21	66,9	73	30,8	0,198	1,22
$C^6H^4I^2$ ortho	20° 5,7	0° 3,15	49,9	— — 46,57	1,3	79,26	105	55	0,465	1,63
$C^6H^4I^2$ méta	25° 4,25	0° 3	47,8	— — —	—	69,40	85	37,2	0,419	1,01

(1) Kockel, *Ann der Phys*, **77**, 417, 1925.
(2) J. Granier, C R Académie Paris, **179**, 1 313, 1924.
(3) Calculé d'après la valeur de Rubens pour λ 2 300 à l'état liquide.
(4) Calculé d'après les indices donnés par Pope, *Journal Chem. Soc*, **69**, 1 530, 1896
(5) Calculé d'après la valeur de R. M dans les *Tables de Landolt*, p 974.
(6) Calculé d'après les valeurs de Gladstone, *Journal of Chem. Soc*, **59**, 293, 1891
(7) Calculé d'après les indices donnés par Kalff, thèse, Amsterdam, 1924.
(8) Valeurs données par Debye, *Handbuch der Radiologie*, *l. c.*, p. 641.
(9) J W Williams, *Phys Zeit*, 29, 204 (1928).
(10) Abegg et Seitz Table de Landolt.

Remarque Les nombres non pourvus d'un renvoi sont tirés de mesures faites par l'auteur, les uns ont été recalculés d'après des travaux déjà publiés, les autres sont inédits.

et aussi les valeurs correspondantes de la polarisation totale ($P_E + P_A$ et P) (colonnes 3 et 6). Les valeurs de P_∞ et de $P_{P\infty}$ déduites des mesures faites en solution diluée, sont indiquées dans les colonnes 7 et 8 et le degré d'association correspondant, dans la colonne 9. En appliquant la formule de Debye et connaissant les valeurs de $P_{P\infty} = a$, obtenues en soustrayant les valeurs de $P_E + P_A$ de celles de P_∞, on trouve les moments électriques indiqués dans la colonne 10. Enfin, par des mesures réfractométriques effectuées dans le visible, on détermine $P_E = R.M_o$ (colonne 4), d'où on tire, connaissant $P_E + P_A$ (colonne 3), la valeur de P_A (colonne 5). Ces résultats ne sont qu'approximatifs car on a comparé les valeurs de $P_E + P_A$ pour le corps à l'état solide avec les autres valeurs pour le corps à l'état liquide.

Faisons d'abord la remarque générale, que la grandeur des moments électriques trouvés confirme nos idées relatives à la constitution des molécules : le diamètre des atomes est de l'ordre de 10^{-8} centimètres et la charge élémentaire de l'ordre de 10^{-10} volt-cm, ce qui correspond bien à un moment (produit de la charge par la distance) de l'ordre de 10^{-18}.

On trouve dans le tableau 21 une série de valeurs relatives aux dérivés dihalogénés de l'éthylène et du benzène. Alors que les dérivés trans et para n'ont pas de moment électrique (cf. tableau 16, p 101), les dérivés ortho et cis ont un moment électrique élevé et les isomères méta un moment plus faible que les ortho. Pour les deux séries d'isomères, le moment électrique va en décroissant, lorsque l'on passe des dérivés chlorés aux dérivés bromés et aux dérivés iodés, ce qui correspond au caractère de moins en moins électronégatif des halogènes.

Le rapport du moment électrique du dérivé ortho à celui du dérivé méta devrait être le même, pour les différents dérivés benzéniques, si l'on suppose que le noyau n'est pas déformé. Ce rapport devrait être égal, à $\sqrt{3} = 1.73$, si on considère que dans l'ortho les deux halogènes sont à 60°, et dans le méta à 120°. Or, pour les dichlorobenzènes nous trouvons un rapport de 1.65, pour les dibromo- 1.43, pour les diiodo- 1.31 ; ce qui semble indiquer une déformation du noyau benzénique d'autant plus forte que le poids atomique des substituants est plus élevé (1).

Nous donnons ci-dessous (tableau 22) des valeurs de P_∞, P_E, $P_{P\infty} = P_\infty - P_E$ et μ (2) données par J W. Williams et ses collaborateurs. Ces auteurs ont utilisé la méthode *b*. Les valeurs de P_E, $P_{P\infty}$ et μ ne sont qu'approximatives En effet, Williams et ses collaborateurs, au lieu de soustraire

(1) Voir aussi K Höjendahl, *Nature*, **117**, 892, 1926, et J Errera et Victor Henri, *Journal de Physique* (1928).

(2) On trouvera également, dans le travail d'Höjendahl (voir note précédente) des valeurs de μ pour d'autres dérivés du benzène.

de $P\infty$ la valeur de $P_E + P_A$, soustraient la valeur de P_E seul (1). De plus, cette valeur de P_E n'est pas ce que nous avons appelé jusqu'ici P_{EO}, c'est-à-dire qu'ils n'extrapolent pas pour une longueur d'onde infinie en partant d'une série de mesures d'indices faites dans le visible. Ils ne mesurent l'indice que pour la raie D du sodium et leur valeur de P_E correspond à P_{ED}, pour employer notre notation habituelle Or, les valeurs de P_{ED} sont de l'ordre de 10 % plus fortes que celles de P_{EO}. Remarquons cependant que les valeurs de P_{ED} se rapprochent plus des valeurs de $P_E + P_A$, qu'il faut soustraire de $P\infty$, que celles de P_{EO}.

TABLEAU 22

Solvant · Benzène; Fréquence de mesure : 10^6

Substances	$P\infty$	$P_{E.D}$	$\mu . 10^{18}$
Toluène...........	36,3	30,3	0,52
o-xylène	40,8	35,0	0,52
Nitrobenzène................	348	32,0	3,90
o-Dinitrobenzène	800	35	6,05
m-Dinitrobenzène...........	338	35	3,81
1-3-5 Trinitrobenz......... ..	64,5	40	1,08
o-Nitrotoluène	331	38	3,75
m-Nitrotoluène.......... ...	407	38	4,20
p-Nitrotoluène...............	463	38	4,50
Acide benzoïque......... ...	43,5	24,6	1,0
Phénol	89,0	27,7	1,70
Chlorure de benzène.... ...	82,0	30,2	1,55
Ether éthylique.............	54,5	23,0	1,22
Iode..........	60,2	28,0	1,2
Perchlorate d'argent.......	477,0	16	4,70
Chloroforme...............	47,5	21,3	1,10
H^2O......................	64	4	1,70

Solvant : Tétrachlorure de Carbone

Chloroforme	49,8	21,3	1,15
Acétate de méthyle...... .	78	18	1,67
Acétat d'éthyle....... . ..	87	22,2	1,74
Acétone.............. .	170	16	2,70
Alcool isoamylique	86	13	1,85

Solvant : Hexane

Nitrobenzène	346	32	3,89
Naphtaline.	55	43,5	0,72

(1) J. W. Williams, *Physikalische Zeitschrift*, **29**, 174 (1928).

Il ressort de l'ensemble des recherches de Williams et de ses collaborateurs que les valeurs des différentes polarisations sont, en première approximation, indépendantes du *solvant non polaire* employé. Ces auteurs retrouvent le fait déjà signalé (1) que les dérivés para du benzène, lorsque les substituants sont égaux n'ont pas de moment électrique ; le rapport du moment électrique de l'orto au para est, pour le dinitrobenzène 1,58 (cf. remarque suivant le tableau 14) ; lorsque les subsistants ont une polarité différente (comme NO^2 et CH^3 dans les nitrotoluènes) le moment électrique le plus élevé correspondra à la position para, lorsque les substituants sont les plus éloignés les uns des autres. Le moment électrique de la molécule d'Iode peut expliquer le fait du rôle tantôt d'ion positif, tantôt d'ion négatif qui lui est attribué.

Le tableau 23 donne une série de valeurs obtenues par la première

TABLEAU 23

Substances	μ 10 [18]	PE+PA	PE	PA
HCl	1,03 (2) / 1,18 (4)	7,75 (2) / 3,56 (4)	6,51 (7)	1,24
HBr	0,79 (2)	9,05 (2)	8,86 (7)	0,19
HI	0,38 (2)	13,85 (2)	13,15 (7)	0,70
C^4H^8	0,37 (2)	20,1	—	—
NH^3	1,44 (2)	5,73 (2)	5,24 (6)	0,49
SO^2	1,61 (2)	10,7 (2)	9,8 (6)	0,9
$(C^2H^5)^2O$	0,99 (3)	30,4 (3)	22,27 (7)	8,13
C^2H^5OH	1,11 (3)	36,6 (2)	12,68 (7)	23,92
CH^3OH	1,61 (5)	18,8 (5)	8,01 (7)	10,8
HOH	1,87 (5)	8,88 (5)	3,58 (6)	5,30
CH^3Cl	1,97 (3)	10,1 (3)	—	—
CH^2Cl^2	1,59 (3)	18,2 (3)	—	—
$CHCl^3$	0,95 (3)	27,1	20,92 (7)	6,18
H^2S	1,10 (4)	1,75 (4)	9,26 (7)	—
N^2O	0,25 (4)	7,17 (4)	7,32 (7)	—
CO	8,12 (4)	4,97 (4)	4,88 (7)	0,09
PH^3	0,56 (8)			
AsH^3	0,18 (8)			

(1) J. Errera, *C R Acad*, Paris, **182**, 1623, (1926).
(2) Valeurs de ou calculées d'après C T Zahn, *Physic Rev.* **27**, 457 (1926)
(3) Valeurs de ou calculées d'après R Sänger *Physik Zeit* **27**, 556 (1926)
(4) Valeurs de ou calculées d'après H J v Braunmuhl *Physik Zeit.* **28**, 141 (1928).
(5) Valeurs de ou calculées d'après Jona *Physik Zeit* **20**, 14 (1919)
(6) Valeurs calculées d'après St Lona, *Die Lichtbrechùng im gasen*, cité par Jona (note 4).
(7) Valeurs calculées d'après les valeurs données dans les tables de Landolt
(8) H. E Watson Proc Roy. Soc. série A, **117**, 61 (1927).

méthode (*a*) pour des corps à l'état gazeux. Dans le cas d'un gaz, la relation de Debye (form 45) peut se simplifier et prendre la forme

$$(\varepsilon - 1)\, vT = A\,T + B\,;$$

B est fonction du moment moléculaire, $\mu^2 = 1\ 198.10^{-36}$ B et A correspond à $n^2 - 1$ mesuré avec une fréquence de l'infrarouge correspondant à la valeur limite du domaine $P_E + P_A$; v est le volume spécifique

Pour compléter la liste des moments électriques figurant dans les tableaux précédents, disons quelques mots des valeurs des moments calculées par Smyth (1) pour un grand nombre de composés organiques en se basant sur la théorie de Gans (2) Il part des indices dans le visible pour deux fréquences différentes et de la densité correspondante, du p i s. à une température donnée et de la température correspondante, de la valeur même de cette T, du diamètre moléculaire et de certaines constantes universelles L'auteur ne tient compte ni de l'association, ni de la valeur de la P_A, et cependant trouve pour les liquides purs des régularités concordant avec les notions habituelles de structure chimique . les moments électriques des hydrocarbures saturés et éthyléniques sont nuls ou très petits, ceux des alcools, éthers et cétones sont comparables à celui de l'eau ; les amines et l'ammoniaque ont un moment un peu plus petit Les moments électriques des acides et éthers monocarboxyliques sont en accord avec l'idée que nous nous faisons de leur structure ; enfin, les moments électriques des dérivés halogénés décroissent lorsque les poids atomiques augmentent

Pour terminer nous donnons dans le tableau 24 quelques valeurs de moments électriques obtenues pour les liquides par les méthodes *e* et *f* Ces

TABLEAU 24

Substances	$\mu\ 10^{18}$	Méthodes
—	—	—
Ether	1,207	f (3)
	1,27	e (4)
Chloroforme..	1,026	f (3)
C^6H^5Cl	0,645	f (3)
Alcool éthlylique... ..	0,5	e (4)
Nitrobenzène	0,7	e (4)
Eau..................	0,74	e (4)
Toluène	0,63	e (4)

(1) C P Smyth, *Journ Amer Chem. Soc.*, **46**, 2151, 1924 ; **47**, 1894, 1925.
(2) Gans, *Ann der Physik*, **64**, 481, 1921. Pour la critique de cette théorie voir P. Debye, *Handbuch der Radiologie, loc cit*, p 624.
(3) F Kautzsch *l c* p 114.
(4) P Lertes *l c* p 114

valeurs, en tant que valeurs des moments des molécules elles-mêmes, ne sont qu'approchées, lorsque les liquides sont associés, car ces méthodes de mesure ne permettent pas de tenir compte de l'association.

Ayant ainsi exposé quelques notions relatives aux moments électriques des molécules, nous allons, dans le paragraphe suivant, montrer les principales variations du p. i. s. et de la polarisation totale dans le domaine $P_E + P_A + P_P$.

4° *Influence de divers facteurs physiques sur les valeurs du p. i. s. et de la polarisation totale*

a) INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE. — A l'état gazeux et liquide, le *p. i. s* des milieux à dipoles permanents augmente rapidement lorsque la température s'abaisse, ce qui s'explique à la fois par l'augmentation de la densité et par la diminution du mouvement brownien. En effet, le nombre des dipoles qui peuvent être orientés par le champ électrique augmente et leur nombre est plus grand que le nombre de ceux dont l'influence est annulée par suite d'association (celle-ci augmentant lorsque la température s'abaisse, doit agir en sens inverse). C'est là un fait tout à fait général et pour lequel nous ne donnerons pas d'exemples numériques.

Nous avons déjà parlé de l'influence de la température sur le produit P. T., mais les variations de P T et de P seule en fonction de T, n'ont pas toujours la même allure. En effet, si on compare la figure 19 et le tableau 16 on voit que pour l'alcool éthylique liquide, P. T. a un coefficient négatif de température, tandis que P seul a un coefficient positif Lorsqu'il n'y a pas d'association, la polarisation seule comme le p. i s. augmente avec l'abaissement de température C'est le cas inverse des corps non polaires; *pour les corps polaires, lorsqu'ils ne sont pas associés, le coefficient de température de la formule de Lorentz-Lorenz est négatif* C'est bien à P_P qu'il faut attribuer cette augmentation, puisque la somme $P_E + P_A$, lorsque la densité augmente et la température diminue, tend plutôt à faire varier la polarisation totale en sens inverse. Les cas où la polarisation des corps à dipoles permanents diminue avec la température, et où donc le coefficient de température de la formule de Lorentz-Lorenz est positif, sont ceux de *liquides* associés, tels les alcools, la glycérine, l'eau. C'est à l'association qu'il faut attribuer ce signe du coefficient, d'autant plus que pour les mêmes corps, tels les alcools méthylique et éthylique et l'eau, lorsqu'ils sont à l'état gazeux, c'est-à-dire lorsque l'association est détruite, le coefficient est de nouveau négatif. Pour ces liquides la *diminution* de la polarisation totale due à la neutralisation des dipoles permanents les uns par les autres

résultant de l'association, qui augmente avec l'abaissement de température, est plus considérable que l'*accroissement* de la polarisation dû à la diminution du mouvement brownien avec la température.

Nous donnons ci-dessous quelques tableaux montrant les variations de P en fonction de T.

α) Pour les gaz qui ne sont pas associés, le coefficient de température de P est négatif ;

TABLEAU 25

Substances	T	$\varepsilon - 1$	$\varepsilon - 1 \frac{M}{d}$
SO^2 (1)	290	895.10^{-5}	$0.320.10^{-23}$
	361	618 —	0.249 —
	445	422 —	0.208 —
CO^2 (1)	295	1020.10^{-6}	$0.331.10^{-23}$
	352	836 —	0.316 —
	425	683 —	0.314 —
Alcool méthylique (1)	351	745.10^{-5}	296.10^{-23}
	407	503 —	232 —
	451	431 —	213 —
Vapeur d'eau (1)	390	612.10^{-5}	265.10^{-23}
	423	411 —	237 —
	451	462 —	225 —
Alcool éthylique (2)	361	$567.6.10^{-5}$	
	393	527.7 —	
	453	505.1 —	

β) Pour les liquides peu associés, le coefficient de température de P est est également négatif.

TABLEAU 26

Substances	T	ε	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\frac{1}{d}$
Chloroforme (1)	213	6.750	0.4119
	273	5.254	0.3855
	414	3.318	0.3435
Ether (1)	163	7.509	0.8042
	273	4.683	0.7489
	433	2.408	0.6481
Aniline (2)	273		0,658
	352		0.619
	447		0.584

(1) Jona, *Phys Zeitsch.*, 1919, *loc cit.*

(2) R. Sänger, *loc. cit.*, *La densité restant constante peut être négligée dans l'expression de la polarisation.*

γ) Pour les liquides *très associés*, le coefficient de température est positif.

TABLEAU 27

Substances	T	ε	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\frac{1}{d}$
Alcool méthylique (1)	163	60	1.047
	233	44	1.100
	283	33.5	1.139
Alcool éthylique (1)	163	50 5	1 044
	233	35 5	1.094
	283	27.5	1.126
Nitrobenzène (2)	291.6		0 765
	476.9		0.815
Glycérine (2)	290		0 745
	417.8		0.762
Eau (2)	275 3		0.97
	372.5		0 99

b) INFLUENCE DE LA PRESSION *α-état gazeux.* Pour les gaz, aussi bien pour les mesures aux faibles pressions (en dessous d'une atmosphère) que pour celles aux pressions comprises entre 1 et 350 atmosphères, la variation du p. i. s avec la pression est linéaire (3)

β-état liquide Le p i. s des corps à l'état liquide augmente lorsque la pression augmente sous 10 atmosphères de pression, le p. i. s. du chloroforme est de 4 714, sous 60 atmosphères et à la même température il est de 4,735 La valeur de $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\frac{1}{d}$, comme dans le cas des corps sans dipoles permanents (voir p 102) varie en sens inverse; elle passe de 0.3720 sous 10 atmosphères à 0 3711 sous 60 atmosphères. Mais la variation de la polarisation en fonction de la pression est plus grande pour les corps à dipoles permanents que pour ceux qui n'en possèdent pas, ainsi Grenacher trouve que pour l'éther cette variation est 4 fois plus grande que pour le benzène (4) Il obtient des résultats analogues en étudiant le nitro-benzène, le nitrotoluène, le bromobenzène et le chloroforme qui ont des dipoles permanents et le toluène et le tétra-chlorure de carbone qui n'en ont pas. Ainsi, la polarisation diminue de 0 024 % pour une variation de pression de 50 atmosphères dans le cas du chloroforme (qui a des dipoles) et seulement de 0,009 % pour le benzène (qui n'en a pas), ce qui semble

(1) H. Isnardi, *Zeit f Phys*, **9**, 154, 1922.
(2) M Jezewski, *Journ de Phys*, **3**, 293, 1922.
(3) K. Wolf. *Annalen der Physik*, 83, 884 (1927) et *Physik. Zeit*, **27**, 558 (1926).
(4) M. Grenacher, *Ann. der Physik*, **77**, 1925, p 138.

indiquer que l'effet de la pression est, pour ainsi dire, de bloquer un certain nombre de dipoles permanents.

D'après les théories des dipoles permanents, l'augmentation de la pression agissant sur un milieu ayant des dipoles permanents, devrait être accompagnée d'une augmentation de l'association qui aurait pour conséquence une diminution de la polarisation. Remarquons que les pressions extérieures étant petites par rapport à la pression interne du liquide, il faut exercer de fortes pressions et obtenir une grande sensibilité des mesures pour déceler un effet

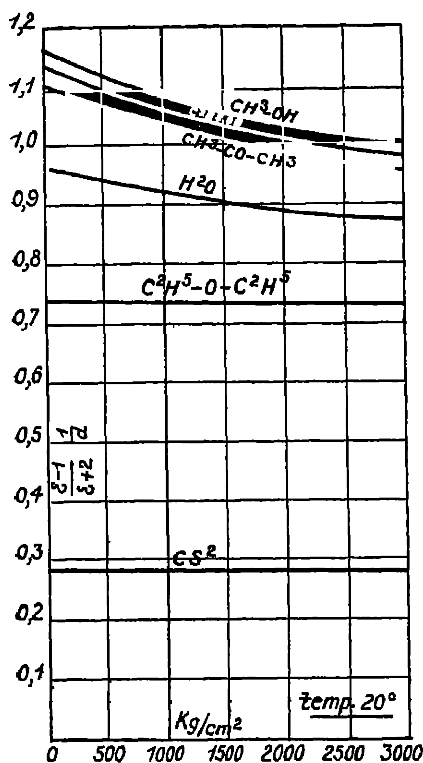


FIG. 23.

Kyropoulos (1), qui a travaillé avec des pressions allant jusqu'à 3.300 kg par centimètre carré trouve également que le p. i. s. des liquides à dipoles permanents diminue plus avec la pression que celui des liquides, dont les molécules sont neutres. Il semble aussi que, pour les liquides à dipoles permanents, la diminution soit la plus forte lorsque le moment électrique est le plus élevé et l'association la moins grande (ainsi pour l'eau où l'association est très grande, la diminution n'est pas très forte). L'auteur fait enfin remarquer que la fonction de Lorentz-Lorenz tend vers une valeur finie, comme le faisait prévoir la théorie de Lundbladt dont nous avons parlé page 41

Nous donnons (fig 23) quelques courbes de variation de la polarisation en fonction de la pression, données par Kyropoulos.

Cagniard, en plus de mesures de variation de p. i. s. de liquides avec la pression $\left(\frac{\delta \varepsilon}{\delta p}\right)$ étudie la variation de $\frac{\delta \varepsilon}{\delta p}$ en fonction de la température, c'est-à-dire la dérivée seconde $\frac{\delta^2 \varepsilon}{\delta p \, \delta T}$ (2)

(1) S. Kyropoulos, *Zeit. f Phys*, **40**, 507, 1926.
(2) Cf. Cagniard, thèse, Paris (1927).

En somme l'influence de la pression vient confirmer ce que nous avons dit :

1° De l'influence du mouvement brownien et de l'association sur le coefficient de température ,

2° De la polarisation mutuelle des molécules neutres. En effet, à température constante, le mouvement brownien étant le même, la polarisa-

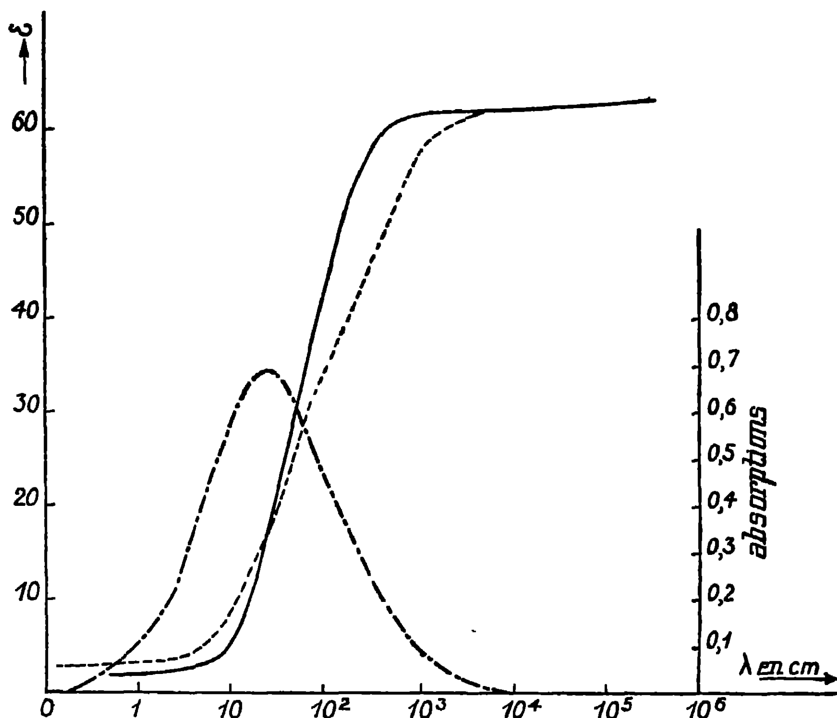


FIG. 24.

tion diminue avec l'augmentation de pression. Cette diminution est plus forte dans le cas des corps ayant des dipoles permanents que dans le cas des corps non polaires par le fait que la polarisation mutuelle due aux dipoles permanents est plus grande que celle due à la polarisation mutuelle des dipoles induits ;

c) INFLUENCE DU CHAMP ÉLECTRIQUE. — Si on applique un champ électrique (1) à un milieu ayant des dipoles permanents, il y a, comme nous l'avons déjà dit, une diminution du p. i. s. , rappelons la première expérience sur ce sujet faite par Herweg qui, travaillant avec

(1) S. Herweg, *Zeit f Physik*, **3**, 36, 1925.

une longueur d'onde de 300 mètres et une méthode de battement a mesuré le p. i. s. de l'éther $(C^2H^5)^2O$, sur lequel il faisait agir un champ électrique de 10.000 volts. Le p. i s. diminuait lorsque le voltage augmentait et ce conformément à la théorie de Debye.

d) Influence de la fréquence. — Pour l'état liquide la zone de dispersion continue, correspondant au moment où les dipoles commencent à suivre les inversions du champ (voir fig. 8), est bornée par les fréquences de l'ordre de 10^{-10}, sauf pour des milieux très visqueux, comme l'acide sulfurique et la glycérine par exemple Pour la glycérine, Graffunder, en se servant de ses mesures et de travaux antérieurs a montré, comme on le voit dans la figure 24 que le p i. s passe de la valeur de 4 4 pour $\lambda = 8.5$ centimètres à 56.2 pour $\lambda = 1200$ mètres. La courbe en traits pleins représente les valeurs calculées d'après la formule de Debye ; la courbe en traits pointillés, les résultats expérimentaux; la courbe en cloche, l'absorption correspondant à la dispersion anomale.

Le calcul, d'après la relation de Debye montre que la courbe de dispersion se déplace d'une puissance de 10 vers les grandes longueurs d'ondes, lorsque le coefficient de viscosité augmente également d'une puissance de 10.

San Ischiro Mizuschima (1), avec des longueurs d'ondes de 3 et 50 mètres, a mis en évidence la dispersion pour une série d'alcools à différentes températures.

Nous donnons ci-dessous (tabl 28) ses résultats pour l'alcool iso-butylique pour lequel le rayon de la molécule a un diamètre de 2.10^{-8} centimètres

Les différentes notations employées ont été définies p. 34 où nous avons donné la formule de Debye n° 78 sauf k qui est la conductivité électrique dont la variation représente la variation de l'absorption.

Comme nous le voyons, les valeurs trouvées pour n^2 dans la zone de dispersion sont en excellent accord avec les valeurs calculées par la formule de Debye, en tenant compte de la température, de la viscosité et du rayon de la molécule

En somme, l'auteur fait de la « dispersion » à fréquence constante : en abaissant la température, il augmente la viscosité, ce qui déplace vers les grandes longueurs d'onde la fréquence seuil qui entraîne les dipoles permanents, ν reste constant, tandis que $\nu_0 = \frac{2KT}{\rho}$ varie (ρ étant fonction de la viscosité η. Voir page 34).

Nous exposons dans la partie réservée aux milieux divisés, ce qui concerne certaines dispersions trouvées expérimentalement dans le hertzien.

(1) San Ischiro Mizuschima, *Bull. Chem. Soc. of Japan*, **1**, 163 ; 1926.

TABLEAU 28

Température	η	n_0^2	λ 50 m			λ 3 08 m			n_∞^2
			n^2 calc.	n^2 obser.	k × 10⁵	n^2 calc	n^2 obser.	k × 10⁵	
60°	—	—	—	—	—	—	14	3	—
50°	—	—	—	16	< 1	—	15	6	—
40°	—	—	—	17	—	—	16	10	—
30°	—	—	—	18,5	—	—	16,5	18	—
20°	0,0391	20	20	19,5	—	15,5	16	29	1,95
10°	0,0555	21	21	21,0	—	13	13	39	1,97
0°	0,0804	21,8	22	22	—	10	10	42	1,99
— 10°	0,116	23,2	23	23,5	—	7	6,5	35	2,00
— 20°	0,182	24,5	23,5	24	1,3	4,5	4,5	17	2,02
— 30°	0,30	25,7	22,5	23,5	2,6	3	4	7	2,03
— 40°	0,56	27	17,5	18,5	4,1	2,5	3,5	4	2,05
— 50°	1,14	29	10,0	10	4,0	2	3	3	2,07
— 60°	—	—	—	6	2,6	—	3	2	—

En effet, celles-ci ont la même allure que celles trouvées dans l'infrarouge et nous croyons que l'on peut les ramener à des effets de $P_E + P_A$ pour des milieux à l'état de division colloïdale, soit que des impuretés dissoutes soient à cet état de division (voir page 147 l'expérience de Frankenberger qui a mesuré l'effet de traces de silicates de soude dans l'eau), soit que les molécules ayant des dipoles permanents soient très fortement associées (ce seraient des « isocolloïdes », le milieu de division et la partie divisée ayant la même composition chimique, mais étant dans des états physiques différents (1),

e) PASSAGE DE L'ÉTAT DE VAPEUR A L'ÉTAT LIQUIDE. — Si nous comparons les polarisations totales à l'état liquide au point d'ébullition (2), et à l'état gazeux (3) à température ordinaire, nous voyons que la polarisation totale est plus forte à l'état gazeux qu'à l'état liquide, et d'autant plus que le corps est plus associé à l'état liquide. (Pour l'éther qui n'est pas associé il n'y a pas de différence) Cette régularité se comprend facilement puisque l'association a pour effet d'anihiler une partie de l'action des dipoles permanents

TABLEAU 29

Substances	t	P liq ébul	P vapeur
$(C^2H^5)^2O$	34.54°	54.17	15° 54 91
$CHCl^3$	61.20°	43.82	15° 60 89
CH^3I	42.35°	41.20	15° 84 45
C^2H^5Br	38.40°	55.69	15° 118.59
CH^3-CO-CH^3	56.15°	65.42	15° 204 92

f) P. i. s. DES CORPS A L'ÉTAT SOLIDE ET PENDANT LA SOLIDIFICATION. — Nous avons déjà dit que si l'on mesure le p. i. s. de milieux dont les molécules sont polaires à l'état liquide, on constate en se plaçant à l'état solide à quelques degrés du point de fusion et en utilisant des fréquences suffisamment élevées (supérieurs à 10^6), que le p. i. s. et la polarisation molaire sont beaucoup plus petits à l'état solide qu'à l'état liquide Tout se passe comme si les dipoles permanents étaient bloqués (pour les cas où les atomes dans le solide sont à l'état d'ions, les dipoles permanents existent-ils

(1) Note à la correction W Romanoff, *Phys Zeit*, **28**, 776, 1927, défend un point de vue analogue, il effectue les calculs en partant de la formule de Lorentz de la dispersion et trouve des nombres en concordance avec les possibilités physiques.

(2) Calculé d'après les valeurs de T V. Grimm et W A Patrick, *Journ Americ Chem. Soc*, **45**, 2794 (1923).

(3) Calculé d'après les valeurs de Cordonnier et Guinchant, *C. R*, Paris, **185**, 1448 (1927).

encore?) et le p. i. s. que l'on trouve ainsi, appelé *p. i. s. propre du solide* est provoqué seulement par la somme des $P_E + P_A$, à l'exclusion des P_P (1)

L'expérience a montré (1) que l'on peut distinguer pour certains solides la dispersion au voisinage du point de fusion (qui tend vers le p. i s propre du solide) de celle mesurée au moment même de la solidification

A l'état solide (2) certains milieux ayant des dipoles permanents ont une dispersion assez grande au voisinage du point de fusion pour les grandes longueurs d'onde ($\nu < 10^6$) Nous donnons comme exemple typique la courbe de dispersion de la glace à différentes températures, la longueur d'onde de mesure la plus grande étant de 680 kilomètres. La zone de dispersion correspondant, comme le fait prévoir la théorie de Debye, à une région d'absorption maximum, a été déterminée expérimentalement par Granier (2).

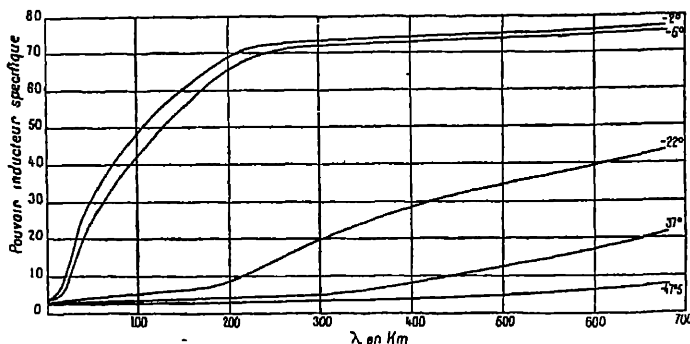


FIG 25

Tout se passe comme si la viscosité envisagée du point de vue microscopique (mouvement d'oscillation des barycentres des charges) était, d'après la règle qui précède (p 25), de l'ordre de 10 000 fois plus grande, pour l'état solide au voisinage du point de fusion, que pour l'état liquide, cette viscosité augmentant au fur et à mesure que la température s'abaisse. A basse température et pour les hautes fréquences, le p i s du solide tend vers la valeur stable et constante du *p i s propre* qui est toujours nettement inférieure au p i s à l'état liquide. L'hypothèse précédente suppose que certaines molécules d'eau subsisteraient dans la glace et que ce seraient leurs dipoles qui causeraient l'exaltation du p. i s.

Il y a cependant des corps (et la glace en est un exemple, si l'on se rap-

(1) J Errera, C. R Acad des Sciences, Paris, 179, 155, 1924 et *Journ. de Phys*, **6**, 304, 1924.
(2) J. Granier, C. R. Acad. Sc., Paris, **170**, p. 1313, 1924.

porte aux données de la littérature), pour lesquels, lorsque la fréquence est suffisamment basse, les valeurs du p. i s du solide sont supérieures à celles du liquide Ce phénomène est d'autant plus marqué que la fréquence est plus basse et la température plus voisine de la température de fusion C'est ainsi que nous sommes amenés à nous occuper de la dispersion au moment de la solidification (1).

La figure suivante représente la variation du p. i s de l'acide acétique à

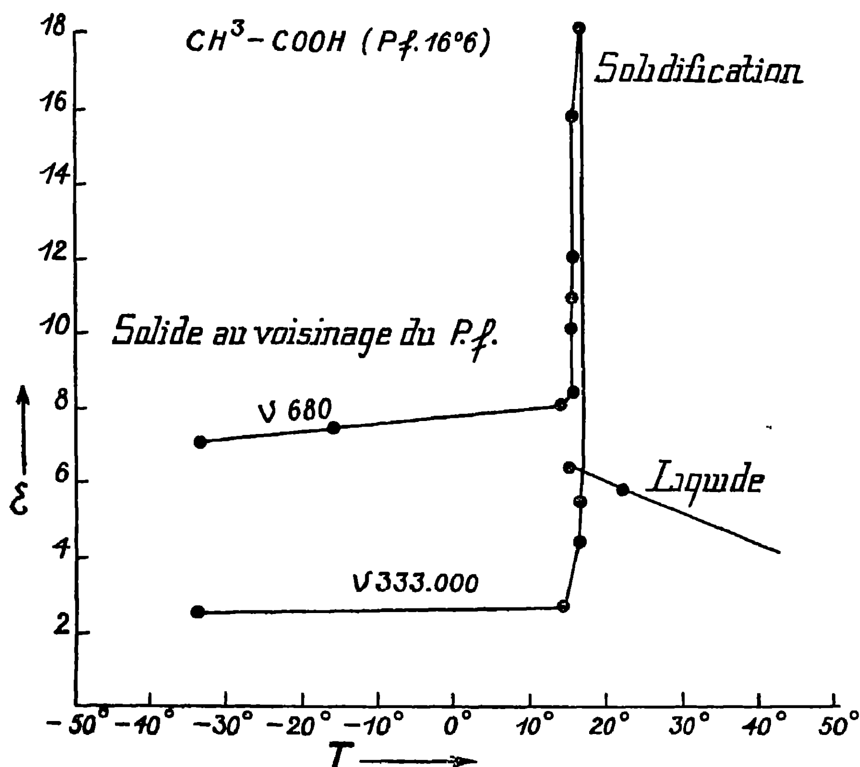


FIG. 26.

l'état liquide, au moment de la solidification, et à l'état solide au voisinage du point de fusion, en fonction de la température et pour différentes fréquences, on voit que pour une fréquence de 680, le p. i. s. à l'état liquide, et même surfondu, augmente, ce qui est normal, avec l'abaissement de la température jusqu'à atteindre la valeur 6 2 ; pendant la solidification, il

(1) J Errera, *Transaction, Faraday Soc.*, **24**, 162, 1928.

prend brusquement la valeur 18, pour retomber ensuite dans un intervalle de 0.2° à la valeur 8 ; dans la région voisine du point de fusion à l'état solide, le p. i. s. diminue graduellement avec l'abaissement de température pour tendre vers la valeur du p. i. s. propre du solide. Aux hautes fréquences, les p. i. s. à l'état liquide sont les mêmes qu'aux basses fréquences, tandis que pendant la solidification, il y a un abaissement continu du p. i. s sans que celui-ci dépasse celui du liquide. Les fréquences seuils pour lesquelles il y a exaltation du p. i s. pendant la solidification semblent comprises entre 10^2 et 10^3.

On peut supposer (pour les arguments voir littérature note 2, p 129) que les substances qui présentent ce phénomène pendant la solidification, traversent un état d'association colloïdale avant d'arriver à l'état solide continu. On pourrait comparer ce fait à la formation de gouttelettes ayant des dimensions colloïdales et donnant lieu au phénomène d'opalescence critique que l'on remarque dans certaines conditions pendant la liquéfaction d'un gaz avant d'arriver à l'état liquide homogène. On peut se demander, si ces édifices qui se forment lors de la solidification, ne traversent pas l'état de division colloïdale, pour grandir et constituer des édifices dont les dimensions sont données par les plans de clivage ou correspondent à la structure en, « mosaïque ».

CHAPITRE IV

LA RÉFRACTION DANS LES MILIEUX A L'ÉTAT DIVISÉ

Les milieux à l'état divisé (milieux divisés) sont formés d'une part de corps que nous pouvons considérer comme des milieux de dissolution (solvants) et d'autre part de corps qui se trouvent à l'état divisé, dissous dans ce solvant (parties divisées) (1) Suivant les dimensions des particules qui forment la partie divisée, celles-ci sont à l'état de division grossière ($\Phi > 500\ m\mu$), colloïdale (Φ compris entre 500 et $2\ m\mu$) ou moléculaire ($\Phi < 2\,m\mu$). Dans ce dernier domaine se placeront également les atomes et les ions.

Nous allons étudier les valeurs des indices de réfraction des milieu: le terme « indice de réfraction » étant pris, comme dans tout le reste exposé, dans le sens le plus général, donc dans les différents domai l'o. é. Pour cette étude des phénomènes de réfraction, nous devror tinguer comme précédemment entre les valeurs dues aux $P_E + P_A$ et aussi bien du solvant que de la partie divisée Il faudra également e l'influence des ions.

Dans le cas des corps purs électriquement neutres où il n'y a individu chimique, que les molécules soient polaires ou non polaires avons vu que le bilan des différentes valeurs de $P_E + P_A$ et de P_P peut se faire en première approximation rien qu'en variant la fréquence incidente. Pour les milieux divisés (y compris les milieux ionisés), qui ne sont plus électriquement neutres, les différenciations sont plus compliquées. Avant de décrire systématiquement ce qui se passe dans les différents domaines de polarisation, faisons ressortir l'importance de quelques facteurs principaux qui déterminent en partie la valeur de l'indice de réfraction des milieux divisés.

1° Si nous faisons varier la longueur d'onde de l'o. é incidente et la grandeur des particules du milieu divisé, nous aurons une série de phénomènes dus simplement au fait que cette λ est plus grande, égale ou plus petite que les particules (phénomènes de diffraction, etc..) ;

(1) Voir p 4.

2° L'existence de moments électriques permanents, soit dans les particules divisées, soit dans les « molécules » du solvant (en ne prenant que le cas le plus fréquent où celui-ci est à l'état moléculaire), soit dans les deux milieux à la fois, aura des conséquences directes et indirectes importantes. Les conséquences directes se feront sentir lorsque la fréquence de mesure sera inférieure au temps de relaxation des éléments constitutifs, ayant ce moment permanent, car alors ils auront le temps de suivre les inversions du champ. Les conséquences indirectes, qui sont plus complexes, résultent des effets physico-chimiques qu'entraîne pour un milieu l'existence de dipoles permanents et se feront sentir même pour les fréquences supérieures à celles qui correspondent au temps de relaxation des dipoles (1) Supposons, par exemple, que les particules du milieu divisé aient un moment permanent et que celles du solvant n'en aient pas. Nous avons déjà signalé que les molécules ayant des dipoles permanents ont tendance à s'associer et que leur degré d'association, dans un solvant n'ayant pas de dipoles-permanents, varie avec la concentration Or, ce degré d'association influe sur la valeur de la partie de l'indice due à la polarisation des électrons et des atomes, puisque leurs mouvements et leurs couplages sont modifiés lorsque la distance qui les sépare diminue Supposons maintenant que les molécules du solvant aient un moment permanent, les molécules constituant la partie divisée ayant ou n'ayant pas de dipoles permanents. Les solvants ayant des dipoles permanents sont des milieux ionisants, c'est-à-dire qu'ils exercent un pouvoir dissociant sur les corps qui y sont dissous : ainsi l'iodure de tétra-isoamylammonium (partie divisée) se dissout à l'état colloïdal (associé) dans le benzène (p. i. s. 2, 3) qui n'a pas de dipoles permanents et n'est donc pas ionisant ; il se dissout à l'état moléculaire dans le chloroforme et l'acide acétique glacial (p. i. s. 5 et 6), à l'état ionisé dans le nitrobenzène (p. i. s. 35) dont les molécules ont un moment électrique élevé et qui, comme nous le voyons, parvient à amener les molécules de la partie divisée à l'état d'ions. L'action ionisante des molécules de nitro-benzène l'emporte donc sur la tendance qu'ont les ions de l'iodure à s'associer (2). Dans ces divers cas où le degré d'association est variable, la distance séparant les atomes de tétra-isoamylammonium varie, ce qui entraîne une variation de l'indice puisque les forces de couplage qui ont pour conséquence la polarisation seront chaque fois différentes ,

3° L'existence d'ions, c'est-à-dire d'atomes ou de groupes d'atomes qui

(1) Cf J Perrin, C R Acad , Paris, **136**, 1388 et 1441 (1902), **137**, 513 et 564 (1903), *Journal de Chimie Physique*, **2**, 601 (1904) et **3**, 50 (1905), où il étudie aussi l'influence du i s. sur les phénomènes d'électrisation de contact.

(2) P. Walden, *Kolloid. Zeitschrift*, **27**, 97, 1920

n'ont pas leur charge électrique normale, entraîne également des conséquences directes et indirectes pour la valeur de l'indice.

Conséquence directe : en étudiant le passage d'une o. é. dans un milieu matériel, nous n'avons envisagé qu'une seule sorte de courant : le courant de déplacement qui est un état de tension qui se propage. Dans les milieux matériels où il y a des ions, lorsque la fréquence est suffisamment basse il se forme, en plus, un courant de convection qui, dans le cas du champ alternatif de l'o. é., est un déplacement d'ions chargés.

Conséquences indirectes : le champ électrique des ions étant très intense, ceux-ci se polarisent l'un l'autre et peuvent polariser les molécules du solvant. Si les molécules du solvant ont un moment électrique permanent, on peut supposer que les ions les fixent en les empêchant ainsi d'être polarisés par l'o. é incidente

On voit par ces quelques exemples quelle est la complexité des phénomènes de réfraction dans les milieux divisés.

A) **Polarisation dans le domaine électronique** (1)

Considérons des ondes qui ne produisent que de la polarisation électronique et faisons-leur traverser successivement des milieux différemment divisés.

1° **État de division grossière** — Si les particules sont de forme et d'orientation quelconques, ce qui est le cas général, l'indice de réfraction de ces milieux n'est pas défini : il y a diffusion de la lumière incidente par suite de la réflexion et de la réfraction sur les surfaces des particules divisées qui peuvent être considérées comme grandes par rapport à la longueur d'onde des ondes incidentes On ne peut parler d'un indice de réfraction proprement dit pour de tels milieux Celui-ci dépend non seulement de l'indice et du degré de transparence des particules, mais aussi de leurs dimensions, de leur forme et de leur répartition. On remarque cependant qu'en général, si les particules divisées ont un indice plus grand que le solvant, la suspension grossière agira comme une loupe convergente sur le faisceau lumineux qui la traverse ; si les particules ont un indice plus petit, leur action fera plutôt diverger la lumière.

En essayant de faire passer des rayons lumineux à travers de la neige comme le propose Wo. Ostwald on peut mettre expérimentalement en

(1) Voir par exemple : Wo. Ostwald, *Licht und Farbe in Kolloiden*, Steinkopff, Dresde, 1924.

évidence ce manque d'un indice défini pour les suspensions grossières ; chaque cristal de neige a un indice bien défini par rapport à l'air, mais si la masse de neige est un peu importante, le milieu est opaque, et si la couche de neige est très mince, par suite de la diffusion par réflexion et par réfraction, il n'y aura pas d'indice constant. Ce n'est que dans un cas qu'il existera un indice moyen constant pour une longueur d'onde donnée, ce sera lorsque les courbes de dispersion du solvant et du corps divisé ont des ordonnées égales pour cette longueur d'onde, c'est-à-dire lorsque pour cette longueur d'onde, les indices des deux milieux sont les mêmes Alors il n'y aura ni réflexion, ni réfraction sur les surfaces de séparation des particules et le milieu se comportera comme un milieu optiquement homogène. L'onde électromagnétique ayant cette longueur d'onde sera simplement réfractée et l'on pourra parler pour elle d'un indice moyen défini du milieu. A la lumière blanche, il se produit des phénomènes de coloration, même si les deux milieux sont naturellement incolores (1). En effet, pour la longueur d'onde où les indices sont les mêmes, la lumière ayant traversé le milieu a la couleur de cette λ, la lumière réfléchie a la couleur complémentaire On peut avec de tels milieux obtenir d'assez bons filtres monochromatiques : par exemple de la poudre de verre de Crown ($n_D^{\circ} = 1\ 52$) dans une solution constituée par un mélange de sulfure de carbone ($n_D = 1\ 61$) et de benzène ($n_D = 1.50$), cette méthode a été perfectionnée récemment, de façon très élégante, par Fr. Weigert qui emploie un seul liquide mais à différentes températures de façon à obtenir des lumières monochromatiques s'échelonnant de 680 à 463 mμ (voir note 1 p. 54).

2° **État de division colloïdale** (2) — Il est inutile d'insister sur la continuité qui existe entre les différents états de division de la matière Nous envisageons le milieu type à l'état de division colloïdale, mais il est évident qu'il existe toutes les transitions aussi bien du côté de l'état de division grossière que du côté de l'état de division moléculaire

Pour un rayon du domaine visible provoquant la P_E, une particule colloïdale est un obstacle de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde, généralement plus petit que celle-ci

Il se produira donc non seulement de la réfraction proprement dite, mais une grande partie de la lumière sera diffractée par les particules, d'où formation dans le milieu d'un cône de Tyndal. Il n'y aura plus, comme dans les milieux à l'état de division grossière, ni réfraction, ni réflexion par les particules elles-mêmes, car pour que ces phénomènes se produisent, il faut

(1) Christiansen, *Wied Ann*, **23**, 298, 1884, **24**, 439, 1885, Ambronn, *Zeit f Physik Chem*, **10**, 433, 1895 ; M. Leblanc, *Ber. d Ges d Wissensch*, Leipzig, **48**, 134, 1896

(2) Voir également Wo. Ostwald, *loc cit.*, p. 133

que les rayons traversent pendant quelques longueurs d'onde le milieu, et, par définition, les particules colloïdales sont plus petites que les longueurs d'onde du visible

L'existence ou la non-existence d'un moment électrique permanent dans les particules colloïdales, n'a pas d'influence « directe » sur l'onde du domaine visible, puisque la fréquence de l'onde incidente est infiniment grande par rapport au temps de relaxation du colloïde; mais si les particules ont une forme géométrique bien définie (quelle que soit leur structure interne moléculaire), et si elles sont toutes orientées dans le même sens (sous l'influence d'un champ magnétique par exemple), leur forme aura pour conséquence de produire des phénomènes de biréfringence : le milieu se comporte alors vis-à-vis de l'onde incidente comme un cristal; c'est une conséquence de l'ordre qui y règne. Mais l'étude de la biréfringence, pas plus que celle de la polarisation de la lumière n'entre dans le cadre de notre exposé.

En somme, dans le domaine colloïdal pour une onde du visible, on ne peut plus parler de l'indice de réfraction proprement dit de la partie divisée, donc de l'indice qu'il aurait si le corps était à l'état macroscopique non divisé, et l'on ne peut encore considérer le milieu comme homogène, comme nous le ferons pour les milieux à l'état de division moléculaire Cependant le facteur « concentration », qui ne joue pas de rôle dans les milieux à l'état de division grossière, et qui, comme nous le verrons, règne dan l'état de division moléculaire, commence à apparaître.

Plus les particules colloïdales seront petites, plus la longueu incidente sera grande, mieux l'indice sera défini.

Sans entrer dans le détail de tous les travaux expérimenta lesquels nous renvoyons à l'ouvrage de Wo Ostwald, on peut dire dice d'un milieu colloïdal est le plus souvent une fonction linéaire concentration en partie divisée, sous forme symbolique.

$$N\,(\text{sol}) = N\,(\text{solv}) + K\,P\,;$$

K est une constante et P le pourcentage en milieu divisé.

Le degré de division de la partie divisée, quand on reste dans le domaine colloïdal, ne semble pas jouer un rôle la variation d'indice est proportionnelle à la densité (2)

(1) Cf note 2 et A Boutaric et G Perreau, *C R Acad*, Paris, **185**, 892 (1927)

(2) Cf L'expose de l'état actuel de la question, par K. Lichtenecker, *Physik. Zeit*, 27, 115 (1926) Voir aussi J Schwers, *Mémoires de l'Académie royale de Belgique III* (1912); G de Lattre, *Journal de Chimie Physique*, 24, 289 (1927).

3° **État de division moléculaire.** — Molécules, atomes et ions

a) Milieux non ionisés. — Nous avons indiqué page 12 que la présence d'ions pouvait avoir pour conséquence la formation d'un courant de convection Pour les fréquences envisagées dans ce chapitre, les ions ont une masse trop considérable pour que ce courant ait une valeur appréciable, les mouvements d'oscillation des ions ont une période relativement trop grande pour qu'une onde du visible les mette en branle. Nous pouvons donc ne pas tenir compte de ce courant, de cette « conséquence directe » de la présence des ions.

D'autre part, pour les longueurs d'ondes du domaine visible, une particule à l'état moléculaire est trop petite pour provoquer une diffraction notable L'indice des milieux à l'état de division moléculaire est, comme pour les corps purs bien défini. Dans l'ultra-violet cependant et même avant, pour de grosses molécules, des effets dus à la diffraction peuvent devenir plus importants.

Si l'on peut considérer le milieu comme homogène, ce sera le facteur de concentration du corps dissous qui jouera le rôle principal, l'indice du corps dissous étant pris comme égal à celui du corps à l'état pur

C'est pourquoi les formules qui ont été proposées pour relier, dans le cas des corps purs, l'indice à la densité (p 38) peuvent aussi s'appliquer aux solutions moléculaires. Aucune de ces formules n'est cependant valable dans tous les cas (1) puisqu'elles ne tiennent pas plus compte de l'influence des molécules dissoutes, les unes sur les autres, que de l'influence des molécules du solvant.

Citons par exemple la formule tirée de la formule de Lorentz-Lorenz. Soient p_1 le poids d'un des composants du mélange d'indice n_1 et de densité d_1; p_2 le poids d'un des composants d'indice n_2 et de densité d_2, p_m le poids du mélange d'indice n_m et de densité d_m , on aura pour le mélange

$$\frac{n_m^2 - 1}{n_m^2 + 2} \cdot \frac{p_m}{d_m} = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \frac{p_1}{d_1} + \frac{n_2^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{p_2}{d_2}$$

Cette formule ne répond toutefois pas au postulat de proportionnalité de Wiener, disant que le p i s. du mélange doit être multiplié par *m* lorsque les p. i. s. des corps composants sont multipliés par *m*.

La formule des mélanges de Wiener s'énonce sous sa forme la plus générale comme suit :

$$\frac{\varepsilon_m - \varepsilon u}{\varepsilon_m + u} = \delta_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon u}{\varepsilon_1 + u} + \delta_2 \frac{\varepsilon_2 + \varepsilon u}{\varepsilon_2 + u}.$$

(1) Cf J. Lifschitz et ses collaborateurs *Kolloid Zeitschrift*, **31**, 13 (1922), **26**, 58 (1922); **26**, 10 (1920), **22**, 133 et 53 (1918) R. Wintgen, *Kolloid Zeitschrift*, 28, 5 (1921).

Les différentes grandeurs figurant dans cette formule ont déjà été définies p 39, sauf δ qui est la compacité, c'est-à-dire le rapport du volume du constituant au volume total. Citons enfin une formule logarithmique proposée par Lichtenecker (1) :

$$\log n_m \frac{p_m}{d_m} = \sum \frac{p_1}{d_1} \log n_1$$

Malgré que les lois de mélange ne donnent pas des résultats quantitativement toujours exacts, la réfractométrie des milieux divisés peut rendre de très grands services dans les analyses quantitatives de mélanges binaires et ternaires (dans ce cas en combinaison avec la mesure d'une autre constante physique); on prépare des mélanges connus dont on détermine les courbes des indices en fonction de la concentration et l'on interprète ensuite les résultats d'après ces courbes

L'utilisation des dispersions de réfraction pour l'identification et l'analyse repose sur ces méthodes.

On catalogue un milieu matériel d'après ces indices pour certaines fréquences. Parmi celles-ci, nous donnerons dans le tableau suivant les plus employées.

TABLEAU 30

	Rouge		Jaune		Vert	Bleu	Violet		
λ en μ	768.5	656.3	589.3	587 6	546.1	486.1	435.9	434 1	404.7
Élément qui émet.....	K	H	Na	He	Hg	H	Hg	H	Hg
Symbole ..	A'	C Hα	D	*d*	*e*	F Hβ	*g*	G' Hγ	*h*

Pour caractériser un milieu en première approximation sans donner toute la courbe de dispersion, on utilise souvent, en pratique, le nombre d'Abbée (ν) qui est inversement proportionnel à la dispersion

(137) $$\nu = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C}$$

et la fonction $\frac{dn}{dt}$, c'est-à-dire que l'on mesure l'indice à des températures différentes et l'on en déduit le coefficient de température.

(1) K. Lichtenecker, *Physik Zeit.*, 27, 115, 1926.

Nous allons donner quelques exemples d'utilisation de la réfraction ; pour les milieux fortement colorés la méthode de réflexion totale rend les plus grands services

Industrie du Verre (1) . Dans cette industrie où l'analyse chimique du mélange est difficile, les mesures réfractométriques sont la base de la classification , pour la construction des lentilles achromatiques et dans toute l'étude des instruments d'optique, le rôle des mesures d'indice des parties constituantes en verre est évident

Industrie des huiles, graisses et cires (2) · du point de vue de l'identification, des méthodes ont été établies pour déterminer l'origine d'une huile de pétrole en déterminant les indices des diverses fractions de distillation (Utz (3). Par la méthode des dispersions spécifiques on désigne sous ce nom le coefficient $\frac{\Delta n}{d}$, Δn étant la différence des indices pour deux fréquences différentes et d la densité) E Darmois (4) obtient le titre d'une essence en carbures benzéniques, la dispersion spécifique des carbures saturés (cycliques et aliphatiques) étant nettement différente de celles des carbures benzéniques.

Au point de vue analytique on a mis au point des méthodes réfractométriques qui partent de courbes de comparaison pour déceler la présence de paraffine dans la cérésine (Holde) (5) et d'huile dans la paraffine (Wilson et Wilkin) (6) Pour déterminer la qualité de certaines huiles et de certaines graisses, l'indice ou plutôt les limites entre lesquelles l'indice peut varier pour que le corps soit considéré comme pur est souvent utilisé comme constante caractéristique Ce sont également des limites réfractométriques de puretés qui sont indiquées pour le contrôle de la qualité dans l'industrie des graisses synthétiques d'origine végétale ou animale

Industrie sucrière On sait que dans cette industrie, le polarimètre est employé pour déterminer dans les jus et solutions de fabrication, la quantité de sucre Le réfractomètre permet de déterminer la somme sucre + non sucre dissoute et donne donc les mêmes indications (en Brix) que l'aéromètre. Le réfractomètre à réflexion totale adapté à un évaporateur à vide, permet de suivre la variation de concentration des jus sucrés à mesure que l'évaporation se produit et de diriger ainsi la fabrication de façon à éviter la vidange des évaporateurs avant que la concentration voulue soit atteinte.

(1) G. Jaeckel, *loc cit*, *Handbuch der Phys Optik*
(2) Pour les détails de la bibliographie voir *Optische Messungen*, de F Lowe, *loc cit*
(3) Chem Rev, Ueber die Fett und Harzindustrie, **10**, 250, 1903.
(4) C. R. **171**, 952, 1920 , voir aussi G Dixmier C R. Congr Chim. industr, 1925.
(5) *Petroleum*, **9**, 671, 1914
(6) *Ind. and Engl. Chem*, **16**, 9, 1924.

Industries de la fermentation. — La réfractométrie est employée soit pour déterminer le pourcentage d'alcool éthylique dans un distillat, soit pour déceler la présence d'alcool méthylique dans l'alcool éthylique, etc. Elle est utilisée également, comme procédé analytique d'étude du sérum du lait, ou de l'extrait éthéré, de la graisse de lait, etc. En biochimie la réfractométrie permet de suivre certaines réactions telles que l'action dissolvante du suc stomacal sur les matières albuminoïdes, etc..

Dans certains cas, lorsqu'il faut une grande finesse et que le milieu est transparent, on préférera l'interféromètre au réfractomètre, par exemple dans l'étude des gaz et l'analyse des mélanges de gaz (contrôle de l'air dans les mines de charbon par exemple) dans le contrôle de l'eau de consommation, etc..

b) MILIEUX IONISÉS. — *Polarisation électronique molaire et additivité des polarisations électroniques ioniques.* — Nous allons nous occuper dans ce qui suit principalement de la réfraction des ions (1). Appelons R. I. l'homologue de la R. A. pour l'atome non ionisé (2) Nous étudierons dans ce chapitre principalement les milieux inorganiques.

Les propriétés optiques des ions sont modifiées lorsque ceux-ci forment des molécules, des ions complexes ou un réseau solide, que ce réseau soit moléculaire ou ionique En effet, expérimentalement on ne trouve pas que dans ces cas la R M soit exactement la somme des R I. Ce changement des propriétés optiques est dû, comme on l'a vu dans le cas des corps purs non ionisés principalement organiques (chap III) en premier lieu à la polarisation mutuelle des ions. Toute irrégularité dans l'additivité des R. I. peut être considérée comme une conséquence des déformations des mouvements stationnaires électroniques et permet de tirer des conclusions quant à la déformabilité des ions constituants, et aussi de déterminer quelle est la partie des ions, qui joue un rôle dans la formation des molécules

L'effet Stark est un exemple de cette déformation que peuvent subir les mouvements stationnaires électroniques sous l'influence d'un champ électrique; l'influence d'un ion est semblable, car il ne faut pas perdre de vue l'importance du champ électrique d'une charge élémentaire à une distance de 10^{-8} centimètres, v. p 74; la déformation subie sera d'autant plus forte que la charge du ion agissant sera plus forte et son diamètre plus petit; elle dépendra également de la structure du ion déformé, principalement du nombre d'électrons périphériques. La pression interne, dont nous avons parlé dans le chapitre III, serait une conséquence de ces polarisations.

(1) Voir l'exposé complet de K Fajans, *Transaction Faraday Soc*, **23**, 357, 1927.
(2) Voir p 72

Il résulte des études de Fajans et Joos (1) que la R. I des anions est diminuée par la présence des cations et que la R. I des cations est augmentée par la présence des anions, l'action résultante dépendant des facteurs que nous venons de citer.

Cette interaction des anions et des cations peut se comprendre facilement, d'après Fajans, si l'on tient compte du fait que la polarisation entraîne un déplacement des couches électroniques par rapport au noyau. La R. I. d'un anion est diminuée lorsqu'on ajoute à la force attractive de son propre noyau celle d'un ion positif : les anions sont ainsi rendus plus rigides, ils sont consolidés par la présence du cation La situation est inverse pour un cation en présence d'un anion, le cation devient moins rigide d'où augmentation de sa R I. L'union des ions pour former une molécule ou un cristal sera ainsi accompagnée d'une diminution de la R M. par rapport à la somme des R. I. si l'influence de consolidation du cation sur l'anion l'emporte sur l'effet disloquant de l'anion sur le cation et inversement. La figure ci-contre, extraite du travail de Fajans montre ces régularités, les mesures d'indice étant faites avec la lumière de la raie D du sodium. Dans le cas d'additivité des R I, toutes ces valeurs auraient été égales à o.

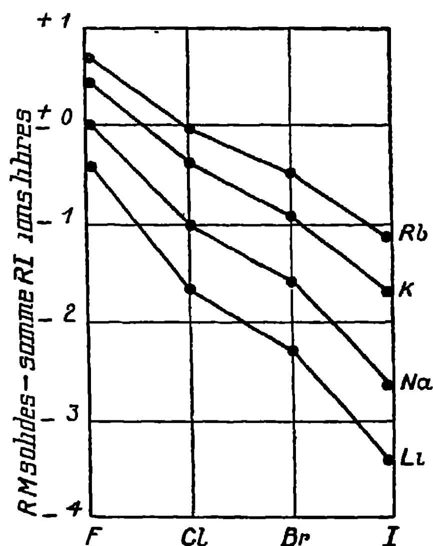


FIG 27.

Nous devons remarquer avec Fajans qu'il inscrit dans ce tableau la valeur de la R I. des ions à l'état gazeux et que cette valeur ne correspond pas toujours exactement à la valeur trouvée lorsque l'on étudie les ions en solution

En effet, les solutions acqueuses d'électrolytes sont des milieux très complexes et non de simples mélanges du solvant et du corps dissous : ces derniers se divisent en ions, qui peuvent se combiner entre eux et avec les molécules d'eau; d'autre part, les molécules complexes d'eau qui existent certainement aux basses températures peuvent être modifiées Mais, heureusement pour la simplicité de l'étude, les molécules d'eau sont

(1) Fajans et Joos, *Zeitsch f. Phys.*, **23**, 1, 1924.

relativement peu déformables, leur faible R M. en est une preuve et ainsi les conditions se simplifient lorsque l'on étudie les solutions infiniment diluées. Cependant un cation, de même qu'il diminue la R I d'un anion, tendra à diminuer la R M de l'eau et l'action des anions sera inverse. Ainsi par exemple la R M. du chlorure d'aluminium est 23 69 en solution infiniment diluée et pour une fréquence extrapolée infiniment basse, cette valeur étant trouvée en soustrayant de la R M. de la solution celle de l'eau et en supposant que cette dernière n'est pas modifiée par la présence des ions dissous Or, pour les trois chlores, la valeur de la R I., d'après d'autres mesures, est 8 22 × 3 = 24 66, ce qui donnerait, par soustraction, pour l'aluminium une valeur de la R. I. négative, ce qui est un non-sens physique, d'autant plus qu'il résulte d'autres considérations que nous exposerons plus loin, que la valeur de la R I. de Al à l'état gazeux est 0.37. L'anomalie peut s'expliquer en admettant que l'on a trop retranché en soustrayant la R M de l'eau, en d'autres termes la R M. de l'eau a été diminuée fortement par le champ électrique de l'ion Al qui est petit et a une triple charge positive.

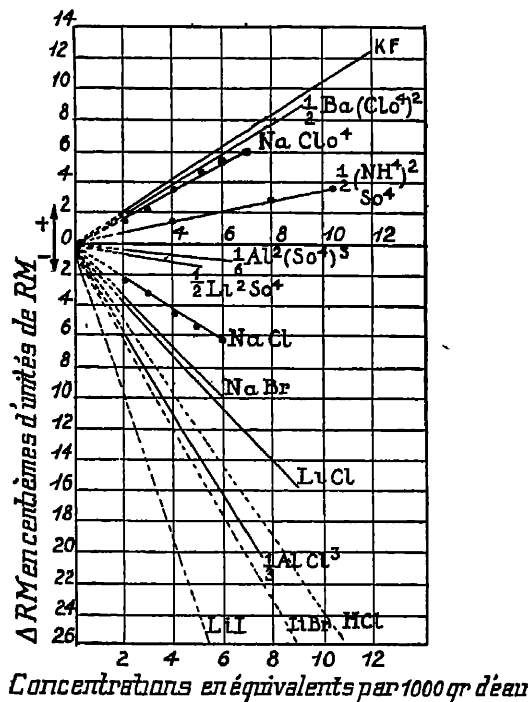


Fig. 28.

L'étude de la variation de la R M avec la concentration est instructive car elle montre que la polarisation mutuelle des ions est une fonction simple de leurs distances La figure (28), due à Fajans, donne en fonction de la concentration, pour une solution relativement concentrée, depuis 2 équivalents par litre jusqu'à la saturation, les différences entre les R M. à la concentration donnée et la valeur extrapolée de la R. M pour C = O. Nous retrouvons les mêmes régularités qui accompagnaient le passage des ions gazeux à l'état de molécules dans des solides. En augmentant la concentra-

tion, il y a une diminution de la R. M., c'est-à-dire une consolidation pour les sels dont l'anion est facilement déformable, et les cations difficilement déformables ; la diminution est plus forte lorsque la déformabilité de l'anion augmente et lorsque le champ électrique du cation augmente (soit que le rayon du cation diminue, soit que sa charge augmente). La R. M. du fluorure de potassium augmente par rapport aux R. I. aussi bien dans le cas de la formation d'un cristal à partir des ions libres, que dans celui de l'augmentation de la concentration des ions dissous.

Le tableau (31) donne les valeurs expérimentales de la R. M. d'une série de sels (1). Ces valeurs qui sont extrapolées correspondent à une dilution infinie dans l'eau, l'indice étant mesuré avec une lumière de fréquence extrapolée infiniment basse.

Si l'on compare les valeurs qui figurent dans ce tableau donnant les R. M. en solution diluée avec les valeurs des R. M. des solides et que l'on fait les mêmes comparaisons pour les courbes de dispersion, on voit que dans la plupart des cas, la dispersion est beaucoup plus forte lorsque les ions sont en solution, que dans le solide, et que la R. M. lorsqu'elle diminue, ce qui est le cas général, diminue relativement moins que la dispersion.

Il est intéressant de connaître la valeur de la R. I. d'un ion en solution aqueuse (dilution infinie) aussi bien que la vraie valeur de la R. I. correspondant au cas où le ion est à l'état gazeux. Sans entrer dans le détail des considérations qui, basées d'une part sur le nombre d'électrons périphériques des ions, et la place qu'ils occupent dans la classification périodique des éléments, d'autre part sur la comparaison des valeurs des R. I. des cations alcalins et des anions halogènes avec les R. A. des gaz rares (en effet ces derniers, lorsqu'ils sont à l'état d'ions, ont un nombre d'électrons périphériques correspondant à celui des gaz rares), différents auteurs ont déterminé les valeurs des différentes R. I. Les valeurs des R. A. des gaz rares qui ont servi de base ont été mesurées par Cuthberston (2) qui a fait ressortir les rapports simples existant entre ces valeurs, rapports que l'on peut retrouver approximativement pour d'autres groupes d'éléments (3).

(1) A. Heydweiller, *Phys. Zeitsch.*, **26**, 526, 1925.

(2) C. et M. Cuthberston, *Proc. Roy. Soc. London* (A), 84, 13, 1911. Voir aussi la discussion des diverses valeurs données pour les gaz rares. Herzfeld et Wolf, *Annalen der Physik*, **76**, 71, 1925.

(3) En effet, une couche de 8 électrons périphériques, qui correspond à la structure des gaz rares forme un système ayant la plus grande stabilité. Les atomes qui ont un nombre d'électrons périphériques de peu inférieur ou supérieur à 8, tendent lorsqu'ils sont ionisés, à avoir le nombre 8 ; s'ils en ont plus, il en perdront et auront de ce fait un caractère électropositif, s'ils en ont moins, ils en capteront et auront un caractère électronégatif.

TABLEAU 31

	F^-	Cl^-	Br^-	I^-	OH^-	ClO_4^-	ClO_3^-	BrO_3^-	IO_3^-	NO_3^-	CHO_2^-	$C_2H_3O_2^-$	$C_3H_5O_2^-$	SCN^-	SO_4^{--}
H+ ...		8,22	11,56	17,61	4,28		12,00		17,79		--				
Li+....		8,42	11,73	17,66	4,60		12,32		18,12	10,27	9,27	13,65		16,77	13,76
Na+ ...	2,82	8,88	12,33	18,24	5,23	13,38	12,81		18,52	10,84	9,28	14,23	18,69	17,21	14,69
K+....	4,88	10,93	14,40	20,32	7,25			15,80		12,84		16,18	20,82	19,28	
Rb—....	6,33		15,71	21,58	8,49					14,40					21,80
Cs—		14,92	18,35							16,91					
NH_4^+..	6,83	12,91	16,34			17,30						18,23		21,16	
Ag+ .	7,06	13,10								15,03					32,86
Tl+ .	11,98	18 01													
Be++ ..		15,62								19,98					
Mg++ .		15,86	22,71				23,65			19,64	17,70	26,68			
Ca++		18,08					25,93			21,84	19,93				
Sr++ ..		19,00					26,78	29,82		22,94	20,92	29,75	37,74		
Ba++ .		21,30	28,41				29,40				23,48	32,20			
Zn++ ..		17,70					25,78			21,55	19,50		40,87		
Cd++		19,72	26,53				27,72			23,58					
Pb++ .		25,98						31,33		29,88		36,69			
Mn++..		18,66	25,43							22,36					
Ni++ ..		18,01	24,81				25,88			22,05					
Al+++		23,69								29,31					

Le tableau suivant donne dans les colonnes 1 les valeurs des R I. divisées par les valences telles qu'elles ressortent du tableau précédent, dans les colonnes 2, se trouve la vraie valeur correspondant à l'état gazeux, soit calculée, soit mesurée. Les auteurs ont considéré que pour le chlore et le sodium, les valeurs à l'état gazeux et à l'état dissous sont les mêmes et ce sont ces nombres (respectivement 8 22 et 0 65) qui ont servi de base au calcul des autres valeurs des R I.

TABLEAU 32

	1	2		1	2		1	2
H^+ ..	— 0,09	—	Be^{++}...	— 0,62	(0,23)	Al^{+++} ...	— 1,14	(0,37)
Li^+	+ 0,12	(0,33)	Mg^{++}..	— 0,60	(0,465)	Sc^{+++}....	—	(1,56)
Na^+....	+ 0,65	0,65	Ca^{++}.	+ 1,60	(1,97)	Y^{+++}....	—	(2,41)
K^+. ...	+ 2,71	2,71	Sr^{++}...	+ 2,56	(3,025)	La^{+++}...	+ 2,13	(4,00)
Rb^+....	+ 4,10	4,10	Ba^{++}.	+ 5,00	5,00	In^{+++}....	+ 1,59	(2,93)
Cs^+.....	+ 6,71	6,71	Zn^{++}	+ 1,24	—	Sm^{+++}..	—	—
$NH^4{}^+$...	+ 4,65	4,65	Cd^{++}.	+ 3,26	3,65	Sn^{++++}	+ 1,8	—
Ag^+...	+ 4,87	4,87	Pb^{++} .	+ 9,52	—	Th^{++++}	+ 4,28	—
Tl^+....	+ 9,53	9,53	Mn^{++}..	+ 2,08	—			
			Ni^{++} .	+ 1,57	—			
			Hg^{++}	+ 3,66	—			
	1	**2**		**1**				**2**
F^-....	2,17	—	OH^-.	4,42		He		0,518
Cl^-. ...	8,22	8,22	$ClO^4{}^-$	12,66		Ne		,0,995
Br^-. ..	11,60	11,60	$ClO^3{}^-$	12,16		Ar		4,14
I^-.....	17,53	17,53	$BrO^3{}^-$..	15,13		Kr		7,26
			$IO^3{}^-$. .	17,86		Xe		10,18
			$NO^3{}^-$..	10,16				
			$CHO^2{}^-$	9,16				
			$C^2H^3O^2{}^-$	13,56				
			$C^3H^5O^2{}^-$	18,06				
			SCN^- ..	16,54				
			$SO^4{}^-$.	13,36				

Comme nous l'avons dit page 141, les courbes de la figure (28) se rapportent à des solutions relativement concentrées. Aux très faibles dilutions (en dessous de 0,1 équivalent par 1 000 grammes, donc à des concentrations 20 fois plus petites) d'après les mesures de C. Cheneveau (1) la variation de la R M des solutions salines de KCl et $(NO^3)^2$ Mg en fonction de la pression osmotique, calculée d'après les concentrations, est positive, tandis que le nitrate d'ammoniaque donne une variation de la R. M. en sens opposé. Cheneveau compare ses résultats avec ceux de Posejpal (voir page 69) relatifs aux gaz sous faibles pressions.

(1) C. Cheneveau, C. R. Acad Sc Paris, **172**, 1408, 1921;

B) Polarisation dans le domaine $P_E + P_A$

Nous envisageons dans ce paragraphe, comme dans le cas des corps purs, pour les milieux sans dipoles permanents toute la gamme des fréquences jusqu'au champ continu, pour les milieux ayant des dipoles permanents, les ondes plus petites que celles qui entraînent ces dipoles permanents ; la fréquence seuil variera donc avec les dimensions des dipoles et la viscosité du milieu

Pour les mesures faites avec des ondes de fréquences hertziennes, les dimensions des particules divisées sont petites par rapport à la longueur d'onde ; il n'y aura ni réfraction sur les particules, ni diffraction ; tous les milieux se comporteront comme des milieux moléculaires homogènes vis-à-vis d'une onde du domaine visible. Le cas des grands obstacles ne rentre pas dans l'exposé d'une étude physico-chimique de la réfraction, mais bien dans l'étude de la transmission des ondes hertziennes.

1° **État de division grossière** — Les élèves de O. Wiener (E. Ficker, etc..) (1), en étudiant le cas d'ondes hertziennes traversant les milieux formés artificiellement de cubes, de cylindres, etc , ont trouvé une confirmation de la théorie de Wiener et donc une dépendance du p i s. de la forme du milieu et de la disposition des éléments constitutifs

Le p i s des poudres rentre également dans ce chapitre En étudiant la variation du p. i s , d'une poudre cristalline en fonction de la compacité jusqu'à atteindre la densité du cristal (figure 29), on voit qu'on ne peut appliquer simplement la formule de Wiener comme l'avaient fait Heydweiler et ses élèves ; on ne peut déduire le p i s. du solide homogène d'une mesure faite sur une poudre (2). La variation du p. i. s. est linéaire à partir d'une certaine densité jusqu'à celle correspondant à la densité du solide homogène

2° **État de division colloïdale.** — Suivons la classification habituelle des solutions colloïdales en plus solvatisées et moins solvatisées, basée sur la liaison, l'échange de valeurs secondaires, l'équilibre, entre le solvant et la phase divisée On remarque, lorsque les micelles n'ont pas un moment électrique permanent, les faits suivants .

Pour les milieux moins solvatisés, que le solvant soit aqueux ou organiques, le p i s de la solution colloïdale n'est que peu différent (1 pour 100

(1) E Ficker, v. le résumé de Lichtenecker, *Phys Zeitsch* , **27**, 114, 1926

(2) J. Errera, C. R. Acad Sc. Paris, **184**, 455, 1927.

environ) de celui de l'ultrafiltrat En effet, on ne peut faire de mesure de p. i. s. qu'aux faibles concentrations (hydrosol de trisulfure d'arsenic à 1 pour 100, alcoolsol d'or à 0,30 pour 100 par exemple), aux fortes concentrations, la plupart des milieux moins solvatisés ne sont pas stables ;

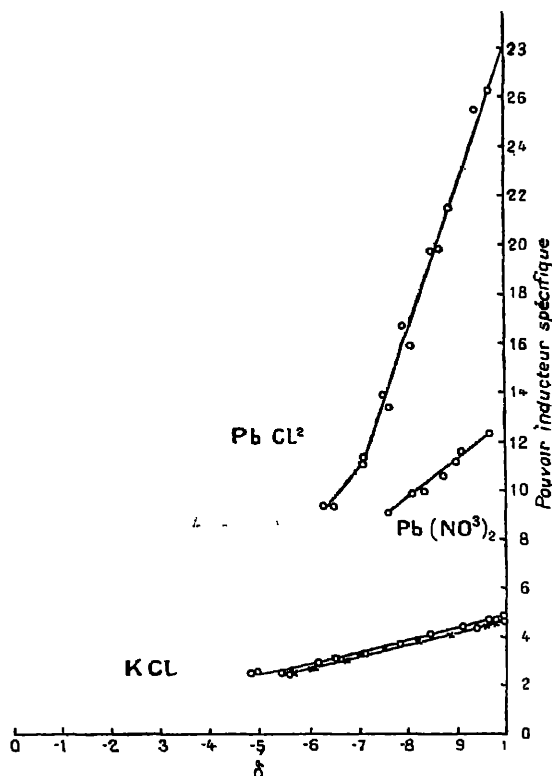


Fig. 29

dans les cas où les solutions concentrées sont stables, leur grande conductivité est un obstacle à la mesure de leur p i s

Les milieux plus solvatisés ont un p i s variant avec la concentration, la proportionnalité à la concentration se retrouvant approximativement par les mêmes formules que celles qui ont été proposées pour les milieux moléculaires, dont l'indice est mesuré par les ondes provoquant la polarisation électronique (1).

(1) J. Errera, article dans *Colloid Chemistry*, édit par J Alexander, Chemical Catal. Co, New-York 1926, bibliogr de la question, p. 507

Les fréquences de résonance des particules colloïdales correspondant à leur P_A, en considérant le colloïde comme un dipole induit, n'ont pas encore été déterminées. Il est probable qu'elles se trouvent au début du hertzien En effet, dans les expériences récentes, Frankenberger (1) a trouvé pour une solution de $NaHSiO^3$, de concentration $1{,}5 . 10^{-4}$ N, pour des longueurs d'ondes comprises entre 50 et 60 centimètres, trois bandes de dispersion anomale et les absorptions correspondantes Nous nous demandons si ces bandes de dispersion ne seraient pas dues aux édifices colloïdaux de silice qui se formeraient à ces concentrations diluées (voir p 127).

On devrait également trouver l'analogue des rayons restants des cristaux en observant les rayons réfléchis sélectivement par certains milieux colloïdaux, où le milieu de division est à l'état solide, comme c'est le cas pour le sodium se trouvant à l'état colloïdal dans le chlorure de sodium.

3° **État de division moléculaire.** — Les formules proposées pour le domaine de la polarisation électronique sont également valables ici La concordance est bonne sans être meilleure Nous nous occuperons, à la fin du paragraphe suivant, des milieux ionisés

C) Polarisation dans le domaine P_D

1° **État de division colloïdale** (2) — Les solutions colloïdales d'anhydride vanadique sont un exemple typique des milieux colloïdaux, dont les particules ont un moment électrique permanent Les hydrosols âgés de cet oxyde sont formés de particules en forme de bâtonnets ayant quelques centaines de $m\mu$ de long et une dizaine de $m\mu$ de diamètre qui sont en suspension dans l'eau Lorsqu'une force directrice vient se superposer au mouvement brownien désordonné et oriente les bâtonnets (lorsqu'on fait s'écouler la solution par exemple), ces sols deviennent biréfringents pour les ondes du visible provoquant la P_E Les ondes hertziennes de fréquence supérieure à environ 10^5 orientent elles-mêmes les micelles de V^2O^5 et l'hydrosol a un indice, un p. i s. très élevé (un sol à 3 pour 100, par exemple, a un p. i s. d'environ 1300, valeur qui n'est pas maximum, mais qui est déjà environ 15 fois plus élevée que celle des autres liquides connus) Lorsque

(1) Frankenberger, *Ann d. Phys*, **82**, 411, 1927.

(2) J Errera, *Journ de Phys.*, **3**, 410, 1922, et **4**, 225, 1923 R Furth et O Blüh, *Kolloid Zeit*, **34**, 259 (1924), A Szegvary et E. Wigner, *idem*, **33**, 218 (1923), J. J. Bikerman, *Physik. Zeit*, **27**, 769 (1926).

l'ordre de grandeur des fréquences est supérieur à 10^7, les dipoles colloïdaux n'ont pas le temps de suivre les inversions du champ ; l'effet de ces ondes est le même que celui d'une onde du domaine visible : le p. i. s. est de l'ordre de celui du solvant seul. Au fur et à mesure que la fréquence diminue, le p. i. s. augmente pour atteindre une valeur de saturation, toutes les particules étant orientées. La figure suivante schématise ce phéno-

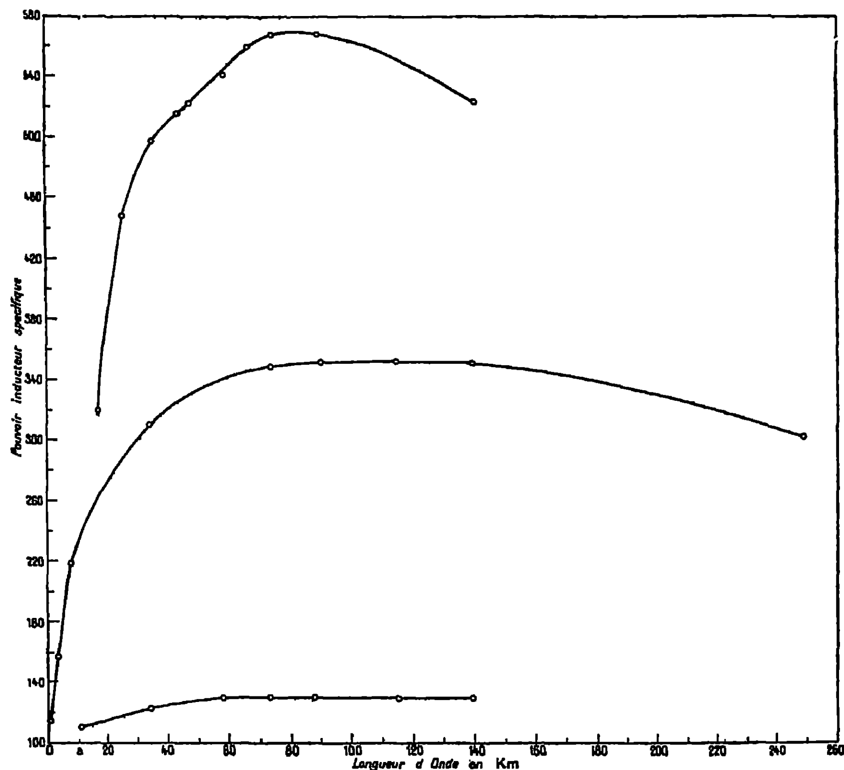


FIG 30.

mène, la concentration des 3 sols étant 0.0075 ; 0,03 et 0,06 grammes par litre, la température de 19°. La partie descendante des courbes aux basses fréquences peut s'interpréter comme due à l'apparition du courant de convection (électrophorèse des particules colloïdales). Voir plus loin l'étude des milieux ionisés.

Plus la force directrice qui influe sur les particules sera grande, plus sera grand le nombre de particules orientées et plus la polarisation pour une fréquence donnée sera élevé. Les particules étant soumises à deux

forces antagonistes, en les faisant varier, la polarisation variera également. C'est ce qui explique l'allure des courbes de la figure suivante qui représente l'influence de l'intensité du courant à des fréquences différentes pour des sols à 0.30 et 0.32 grammes par litre, la température étant de 18°. Ce phénomène peut être comparé à la variation de la susceptibilité magnétique avec l'intensité du champ magnétique pour les corps ferro-magnétiques.

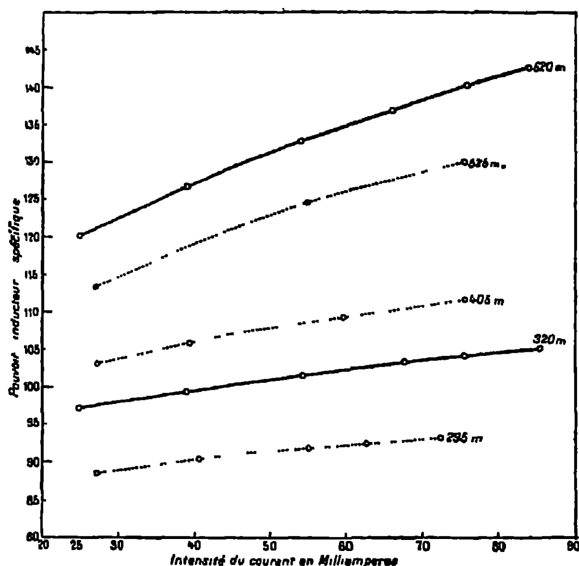


FIG. 31.

Comme variables modifiant le p. i. s. des sols d'anhydride vanadique, citons encore la concentration, la température (il y a diminution du p. i. s. lorsque la température s'élève), l'âge de la solution et le temps pendant lequel le courant l'a traversée. L'intervention de ces deux derniers facteurs s'explique comme suit : comme toutes les solutions colloïdales, les sols de $V^2 O^5$ se modifient avec l'âge, un sol fraîchement préparé ne présente ni double réfraction, ni exaltation du p i. s. L'apparition de ces phénomènes est une suite de l'évolution de ces hydrosols avec le temps : c'est le premier stade vers la coagulation, mais vers une coagulation infiniment ralentie où les particules, au fur et à mesure qu'elles grandissent, prennent la forme de bâtonnets et une structure probablement cristalline De même que le p. i. s. augmente avec l'âge, il augmente avec le temps de passage du courant qui a une action coagulante et qui accélère, peut-on dire artificiellement, le vieillissement

2° **Cristaux liquides** — Les cristaux liquides à l'état fondu nématique (1) s'orientent très facilement dans un champ magnétique (2). Lorsque les lignes de force magnétiques sont perpendiculaires aux plaques du condensateur de mesure du p. i. s., il y a une diminution maximum du p. i. s. pour certains de ces milieux (entre autres pour le paraazoxyanisol) (3). Les mesures de p. i. s. ont été faites par des méthodes de battement, la longueur d'onde de mesure étant de 500 mètres environ, la variation du p. i. s. étant de 0,1 pour un p. i. s. de l'ordre de 5,5. En faisant varier la température, l'intensité du champ magnétique et l'angle fait par celui-ci avec le champ électrique, on peut faire varier la diminution du p. i. s. observé. Pour l'expliquer, certains auteurs ont admis que les particules de dimensions colloïdales, que seraient en réalité les cristaux liquides, seraient électriquement légèrement anisotropes ; ce seraient des colloïdes cristallins dont l'axe, qui est parallèle à l'axe du champ magnétique, serait l'axe de moindre p. i. s. (4) Les théories (5) qui veulent représenter ce phénomène en partant de cette hypothèse doivent tenir compte : 1° des forces du champ magnétique, 2° des forces d'orientation du champ intérieur, 3° de l'agitation thermique, 4° des forces d'adhésion des cristaux liquides contre les parois des plateaux du condensateur, forces d'orientation dues aux forces de surface du genre de celles de Langmuir.

Différents arguments très probants ont été donnés contre l'hypothèse de l'existence d'agrégats cristallins ayant des dimensions colloïdales. Zocher (6) fait remarquer que cette conception de particules, formées de molécules organiques, ayant un moment magnétique permanent est en opposition avec nos connaissances actuelles des relations entre la constitution chimique et les propriétés magnétiques. De plus, l'existence de ces agrégats ne s'accorde pas avec le fait expérimental, que, même sans champ ordonnateur, les cristaux liquides, dans un récipient suffisamment grand sont complètement anisotropes. L'effet des variations d'origine thermique, des fluctuations des axes optiques de groupes de molécules ayant des dimensions colloïdales, que Mauguin (7) avait observé au microscope, ne peuvent, d'après Zocher, avoir joué un rôle dans les expériences que nous avons citées au début du paragraphe. Le fait que ces groupes de molécules aient

(1) G. Friedel, *Annales d. Phys.*, **58**, 271, 1922.
(2) O. Lehmann, *Flüssige Cristalle*, Leipzig, 1904, Ch. Mauguin, C. R., 152, 1680, 1911.
(3) M. Jezwski, *Zeit. f. Phys.*, **40**, 153, 1926 ; *Journ. de Phys.*, **5**, 59, 1924 ; W. Kast, *Ann. d. Phys.*, **73**, 145, 1924, **83**, 391 (1927).
(4) Le nombre de *molécules* formant une particule colloïdale serait de l'ordre de 10^4 à 10^5. Cf. Ornstein, *Ann. d. Phys.*, **74**, 445, 1924, et Freedericksz, *Zeit. Phys.*, **42**, 533, 1927).
(5) Cf. Ornstein, note 4.
(6) H. Zocher, *Physikal. Zeitsch.*, **28**, 790 (1927).
(7) Ch. Mauguin, *C. R. Acad.*, Paris, **152**, 680 (1911).

des dimensions colloïdales, semble évident car des édifices plus petits ne pourraient avoir une influence optique et des édifices plus grands n'exécuteraient pas de mouvements d'origine thermique Enfin, il ressort des mesures de p i s (1), faites sur le paraazoxyanisol à des températures situées en dessous et au-dessus du point de clarification de la phase nématique à des fréquences comprises entre 10^6 et 400, que les particules de paraazoxyanisol, si elles existent, n'ont pas de moment électrique propre : la polarisation totale est la même, que les molécules soient isolées ou qu'elles soient associées pour former des agrégats, quelle que soit la fréquence employée pour la mesurer, ce qui peut être considéré comme un argument contre le fait de leur existence.

Une série d'autres auteurs n'ont pas utilisé cette hypothèse de formation de particules de dimensions colloïdales.

Born (2), en 1918, croyait pouvoir expliquer l'orientation des molécules à l'état nématique par leur moment électrique Des expériences (3) qui ont montré que le paraazoxyanisol par exemple, à l'état nématique, placé dans un champ magnétique, ne se charge pas électriquement sur les surfaces opposées à ce champ et d'autres expériences (4) où l'on a déterminé le moment électrique des molécules de ce même corps ($\mu = 2\ 26\ 10^{-18}$ qui est une valeur inférieure à celle prévue par la théorie), semblent devoir faire rejeter cette théorie de Born

Enfin, Vorländer (5) et Oseen (6) considèrent qu'une des conditions primordiales de l'orientation peut être la forme allongée des molécules, formant les milieux mésomorphes C'est cette dernière hypothèse qui semble le mieux représenter l'ensemble des faits expérimentaux sur les cristaux liquides que nous n'exposerons pas dans ce résumé, où nous ne traitons que de questions de p i s

3° **État de division moléculaire** — a) SOLUTIONS DE MOLÉCULES AYANT DES DIPOLES PERMANENTS DANS LES SOLVANTS NEUTRES — En comparant les courbes de dilution de P pour différents corps ayant des dipoles permanents, nous rencontrons deux types principaux

Pour les corps dipolaires non associés, la courbe est une droite comme pour les milieux sans dipoles permanents. Pour ces corps $P_\infty = P$ et $P_{P\infty} = P_P$ Citons comme exemple l'éther.

(1) J Errera, *Physikal Zeitsch*, **29**, 426 (1928)
(2) M Born, *Ann der Phys*, **56**, 222 (1918)
(3) G Szivessy, *Zeitsch. f Phys*, **34**, 474 (1925)
(4) L Ebert et H von Hartel, *Physikal Zeitsch*, **28**, 786 (1927) et J Errera (voir note 3).
(5) D Vorländer, *Zeitsch f Physikal Chem*, **105**, 211 (1923).
(6) C w Oseen, cité dans le travail de Ebert (voir n. 6)
(7) Voir les travaux de L. Ebert et H Zocher, note I et 6.

Pour les corps associés nous avons toujours, comme le montre la figure 32, une diminution relative de P aux fortes concentrations, provoquée

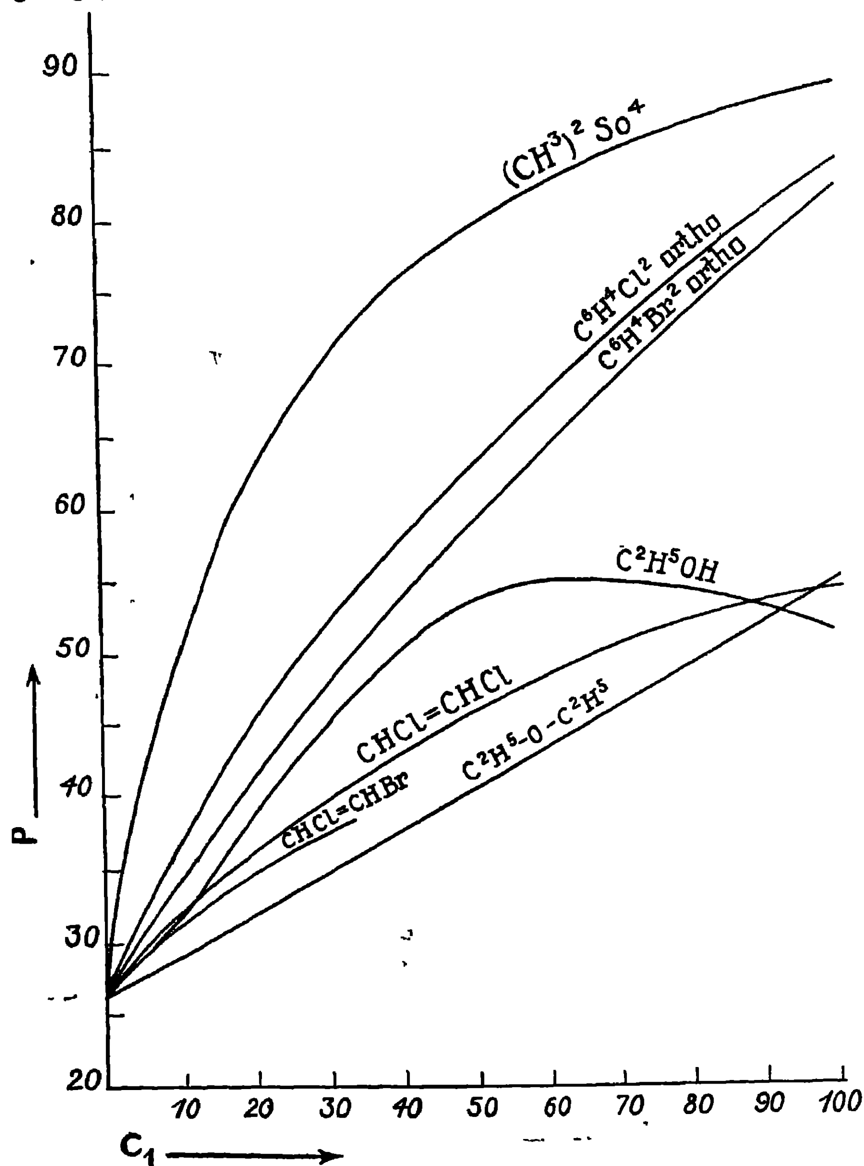


Fig 32.

par l'association. La diminution de P_2 (1) peut apparaître soit déjà aux très

(1) Cf. P. Debye. *Handbuch der Radiologie, loc. cit*, p. 631.

faibles concentrations comme pour le nitrobenzène, l'ortho-dichloro-benzène, le sulfate diméthylique, soit seulement à des concentrations plus fortes comme pour l'alcool. Dans beaucoup de cas la valeur de P_∞ extrapolée est la plus forte aux basses concentrations, ce qui fait que pour expliquer le phénomène, on peut alors faire appel à un simple mécanisme de neutralisation des dipoles l'un par l'autre.

C'est en partant de la valeur extrapolée que l'on détermine le moment électrique du dipole permanent Donnons à cet effet quelques précisions au sujet de l'établissement de ces courbes Il faut connaître pour chaque concentration le p. i. s (ε_m), la densité du mélange d_m et calculer son poids moléculaire fictif. Ce dernier s'établit comme suit soient C_1 et C_2 les concentrations des deux constituants mesurées en fractions de molécule-gramme; C_1 et C_2 se déduisant de la formule $C_1 = \frac{Z_1}{Z_1 + Z_1}$ et $C_2 = \frac{Z_2}{Z_1 + Z_2}$ où Z_1 et Z_2 sont le nombre de molécules de chacun des constituants de poids moléculaire M_1 et M_2 présents dans le mélange; $M_1 C_1 + M_2 C_2$ sera le poids moléculaire fictif du mélange, donc la P vaudra

$$P = \frac{\varepsilon_m - 1}{\varepsilon_m + 2} \cdot \frac{M_1 C_1 + M_2 C_2}{d_m} \tag{138}$$

Cette formule de Debye, comme le font remarquer W. Williams H. Mathews (1) suppose que la polarisation due aux solvants non polaires est toujours exactement proportionnelle à sa concentration dans la solution. Ces auteurs proposent la formule suivante :

$$G = (\varepsilon_m - 1) \frac{M_1 C_1 + M_2 C_2}{d_m} \tag{139}$$

b) Milieux ionisés. — Pour les fréquences de ce domaine, lorsqu'il y a des ions dans le milieu traversé, il se produit un courant de convection. Le domaine de fréquence dans lequel le courant de convection devient appréciable, doit être fonction entre autres de la masse et de la charge des ions ; il doit se trouver entre le visible et le hertzien puisque nous avons vu que pour une onde du visible, le courant de convection était négligeable.

Etudions d'abord le cas des *milieux gazeux* (2)

On suppose en première approximation que le p i s du gaz est égal à celui du vide , le vecteur polarisation vaut alors o. Cela revient donc, lorsque le gaz est ionisé, à considérer des ions dans le vide

(1) J W Williams et J H Mathews, *Zeit Phys Chem.*, **130**, 277, 1927

(2) Voir un exposé et la bibliographie dans H. Gutton et H. Clément, *Ondes électriques*, **6**, 137, 1927.

Les travaux expérimentaux de van der Pol (1), et plus tard de Gutton et Clément (2), ont montré qu'à mesure que le nombre d'ions dans un gaz augmente, le p i s. commence par diminuer, passe par un minimum, augmente et dépasse ensuite le p. i s du gaz non ionisé pour tendre enfin vers une valeur stable. Van der Pol a fait varier l'ionisation du gaz dont il mesurait le p i s. en modifiant la pression dans le tube qui le contenait; Gutton et Clément ont travaillé à différentes pressions et pour chacune d'elles ont fait varier l'ionisation

Le fait de la diminution du p i. s. aux faibles concentrations d'ions s'explique fort bien par la théorie d'Eccles, par exemple (3), qui considère que l'onde électro-magnétique se décompose, dans un milieu ionisé, en un courant de déplacement et un courant de convection, dû aux mouvements des charges ioniques qui produit une diminution apparente du courant de déplacement ; le milieu se comporte alors comme si son p. i s était diminué Ainsi, van der Pol trouve pour l'azote ionisé une valeur de p i. s. de — 1, ce qui correspondrait à un phénomène de réflexion.

Pour expliquer l'augmentation du p i. s qui se produit lorsque la concentration des ions augmente, Gutton et Clément considèrent le mouvement des ions comme ceux de résonateurs vibrants soumis à des forces de rappel et de frottement. Ils font donc l'hypothèse que les ions ne sont pas libres et ils supposent l'existence de forces quasi-élastiques qui proviendraient des attractions mutuelles des ions et des mouvements qu'elles produisent Ils arrivent ainsi à une formule, dont la discussion représente les faits expérimentaux.

Milieux liquides (4). — L'allure générale trouvée expérimentalement de la variation du p i. s. de solutions d'électrolytes en fonction de la concentration est la suivante : pour les faibles concentrations, il y a une diminution du p. i. s. de la solution jusqu'à un minimum variable suivant le solvant et l'électrolyte dissous (de l'ordre de 0,005 N) ; ensuite le p i s augmente avec la concentration, dépasse la valeur du p i. s. du solvant seul et semble tendre vers une valeur stable. Les travaux de Walden, Ulich et Werner (5) sur ce sujet forment un ensemble très intéressant. Ces auteurs

(1) Balth van der Pol, *Jr Thèse Utrecht*, 1920 et conférence tenue à la Soc Roy. des Ing, La Haye, 1, 9, 1927

(2) H Gutton et J. Clément, *L'onde électrique*, **6**, 137 (1927), où l'on trouvera également une bibliographie complète de la question.

(3) Cf. pour ces théories R Mesny, *Les ondes électriques courtes*, *Conférences-Rapp. sur la Physique*, Presses Universitaires, Paris (1927).

(4) Pour une bibliogr de la question v H Sack, *Phys Zeitsch*, **28**, 199, 1927, R. Pechold; *Ann d Phys*, **83**, 427, 1927, Walden, Ulich et Werner, *Zeit f Phys Chem*, **115**, 177, 1925, **116**, 261, 1925, **124**, 405, 1926.

(5) *Loc cit*

ont opéré avec une méthode de résonance en utilisant une longueur d'onde de 5 mètres et ils ont étudié une quarantaine de sels dissous dans une quinzaine de solvants de p. i s. les plus divers. Les conductivités maxima observées étaient de l'ordre de $\sigma = 10^4$. La figure suivante donne, en fonction de la concentration molaire C, la valeur de $\varepsilon' = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$; ε_0 étant le p. i. s du solvant seul et ε le p i. s. mesuré aux différentes concentrations. On voit la remarquable concordance des mesures de Walden qui a travaillé

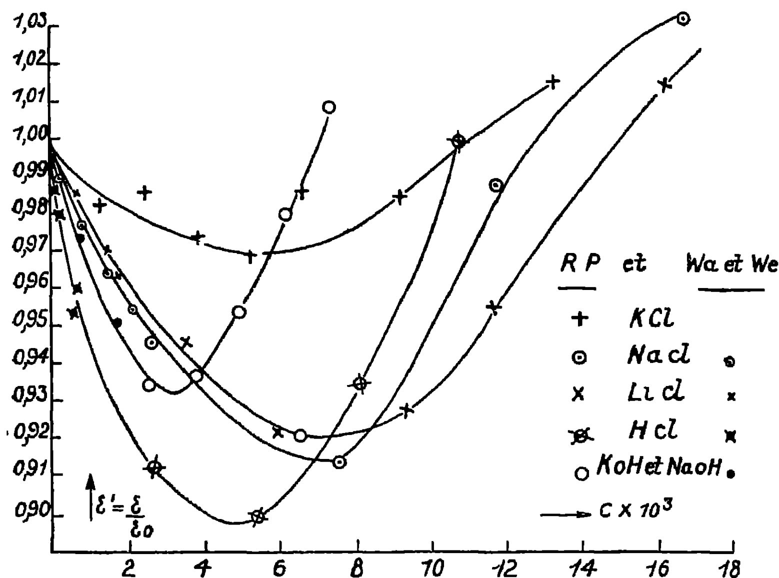


FIG. 33

avec une fréquence de l'ordre de 10^8 et de celles de Pechold (1) qui a travaillé avec une fréquence de 50 périodes

Comment interprète-t-on ces courbes expérimentales lorsque le p i. s. diminue, on suppose que le champ électrique des ions, qui, comme nous l'avons vu, est très puissant, oriente les dipoles du solvant qui sont dans leur rayon d'action et les arrache ainsi à l'influence du champ extérieur de mesures du p. i s (2) ces dipoles ne peuvent plus concourir à la polarisation , c'est comme s'il y avait des « trous » dans la solution, d'où diminution du p i s Si cette hypothèse est exacte, la diminution du p i s doit

(1) L c , page 154
(2) O Bluh, *Zeitsch f Phys* , **25**, 120, 1924

être d'autant plus forte que le champ électrique autour des ions est plus fort, donc, que leur diamètre pour une charge égale est plus petit ; c'est en effet ce que l'on trouve expérimentalement pour les solutions de chlorure de potassium, sodium, lithium et hydrogène (1). Pour les fortes concentrations, lorsque le p. i s. dépasse celui du solvant, on suppose généralement que cette exaltation est due à la formation de complexes ayant un moment électrique élevé, ces complexes pouvant être formés, soit de molécules non dissociées de l'électrolyte, soit d'autres complexes ioniques, soit de l'association de molécules du solvant aux ions dissous.

On pourrait ramener le cas des solutions d'électrolytes à celui des milieux gazeux et expliquer simplement par le courant de convection l'allure des courbes expérimentales (voir page 153)

Les résultats expérimentaux sur les électrolytes forts ne sont pas tous en concordance avec ceux que nous résumons ci-dessus ; la cause en est peut-être la grande difficulté expérimentale que présente la mesure du p. i. s. des milieux très conducteurs, peut-être aussi le fait que les auteurs qui trouvent, pour ces concentrations de 0,005 N, les p. i s. des solutions très peu différents de ceux des solvants seuls (2), ont travaillé à des fréquences supérieures à 10^8, fréquences qui pourraient être supérieures au temps de relaxation des complexes qui se formeraient dans la solution ou à l'apparition du courant de convection, si on admet la deuxième hypothèse. Remarquons enfin, que certains auteurs ont travaillé avec une méthode de pont et une fréquence de l'ordre de 10^6 (Sack et Sommer) (3) et ont trouvé des résultats comparables à ceux de Walden et de Pechold, sauf que le coefficient angulaire de la tangente de la courbe de ε en fonction de c n'est que moitié.

(1) H Sack, *loc cit*, p 154
(2) Drude, *Wied Ann*, **59**, 61, 1896 ; Hellmann et Zahn, *Phys Zeitsch*, **27**, 636, 1926 A. Deubner, *Annalen der Physik*, 84, 454, 1927.
(3) Sommer, thèse, Berlin, 1923.

CHAPITRE V

MÉTAUX

Dans les trois premiers chapitres de cet exposé, nous avons envisagé de milieux où il n'y avait ni ions, ni électrons libres, mais seulement des molécules neutres En dehors des zones de fréquences proches d'une « fréquence propre », le passage des ondes électromagnétiques ne donnait lieu qu'à un *courant de déplacement.*

Dans le chapitre précédent, nous avons parlé de milieux où se trouvaient des molécules et des ions. La présence de ces ions, qu'on les suppose liés par une force de rappel ou libres complètement, donne lieu à l'apparition d'un *courant de convection.*

Nous étudions maintenant les métaux qui sont des milieux dans lesquels se trouvent des molécules ayant leurs électrons liés, qui ne jouent au point de vue de la réfraction qu'un rôle secondaire, et surtout des électrons libres qui peuvent donner naissance à un *courant de conduction.*

Nous avons vu que le domaine de fréquence où le courant de convection devient mesurable, se trouve entre le visible et le hertzien ; l'apparition du courant de conduction doit se faire entre le domaine des rayons X et celui des ondes du visible

Les méthodes employées pour mesurer directement ou indirectement les indices de réfraction dans les métaux, sont les mêmes que celles utilisées pour effectuer ces mesures dans les zones d'absorption correspondant aux fréquences de résonance et que nous avons exposées dans le chapitre III.

Les métaux ont, comme nous l'avons vu (p. 62), à un très haut degré la propriété de transformer en lumière polarisée elliptique une lumière incidente polarisée rectilignement Ils sont caractérisés par un pouvoir réflecteur et un pouvoir absorbant élevés Pour certains métaux, ce dernier est particulièrement exalté l'argent par exemple, qui ne transmet que très peu de lumière, réfléchit jusqu'à 95 pour 100 de la lumière incidente et absorbe près des 5 pour 100 restants , le platine est plus absorbant que l'argent ; il réfléchit moins que lui et transmet également très peu , l'or, au contraire,

absorbe une partie relativement beaucoup plus grande de la lumière ; son pouvoir réfléchissant qui est élevé pour tout le spectre, est spécialement fort dans le rouge : si l'on regarde l'image d'une source lumineuse réfléchie plusieurs fois par des miroirs d'or, elle paraît rouge, comme si elle était observée à travers un verre de cette couleur. Par transparence, l'or a la couleur complémentaire (verte)

La théorie de la dispersion et de l'absorption dans les conducteurs métalliques est encore incomplète ; en effet, on n'explique d'ailleurs qu'incomplètement le phénomène de conductivité lui-même.

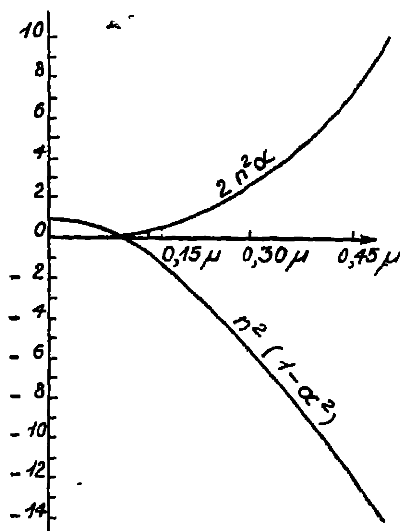


Fig. 34.

Résumons cependant brièvement la théorie actuelle en insistant sur la liaison entre les propriétés optiques et la conductivité ohmique d'un métal, formulée déjà par la théorie de Maxwell (1).

On peut caractériser un métal idéal en disant qu'il existe entre ses atomes des électrons libres en mouvement et répartis au hasard. Le mercure semble se rapprocher le plus d'un métal idéal Les électrons sont supposés libres et sans influence les uns sur les autres, tout comme les molécules d'un gaz sont considérées comme n'exerçant aucune force les unes sur les autres En première approximation, on ne tient pas compte des électrons liés Dans l'équation générale du mouvement d'un électron sous l'influence d'une o. é incidente, donnée dans la deuxième partie (48) nous supposerons donc $\omega_i = 0$ On aura donc dans l'équation (62) $\omega_i = 0$ il en résulte pour la valeur de l'indice

$$(140) \qquad \mathfrak{n}^2 = 1 + \frac{4\pi N \frac{e^2}{m}}{-\omega^2 + i\omega\omega'} = [n(1 - i\alpha)]^2$$

En séparant la partie réelle de la partie imaginaire, on trouve

(1) Cf. H. Falkenhagen, *Handbuch der Physik Optik, loc cit*, p 787 R. W. Wood, *Optique Physique*, t. II, p. 139.

(141) $$n^2(1-\alpha^2) = 1 - \frac{C\,\lambda'^2 \,.\, \lambda^2}{\lambda^2+\lambda'^2} \qquad 2\,n^2\alpha = \frac{C\,\lambda'\,\lambda^3}{\lambda^2+\lambda'^2}$$

expressions dans lesquelles

(142) $$C = \frac{1}{\pi}\,\frac{N_e^2}{m\,c^2} \qquad \lambda = \frac{2\,\pi\,c}{\omega} \qquad \lambda' = \frac{2\,\pi\,c}{\omega'} = \frac{2\,\pi\,c\,m}{h}$$

Dans le rouge et l'infrarouge et très souvent aussi dans le visible $n^2(1-\alpha^2)$ est beaucoup plus grand que un en valeur absolue, comme le montre pour le mercure la figure n° 34 reproduisant les mesures de W Meier et le tableau n° 33 donné par Goldhammer reproduisant les valeurs extrapolées dans l'infrarouge (1) (λ en μ).

TABLEAU 33

λ	$n^2(1-\alpha^2)$	$2\,n^2\,\alpha$	n	$n\,\alpha$	$100\,(1-R)\,\%$
1	— 29,1	40,2	6,75	8,64	20,0
4	— 44,2	242	10,0	12,0	15,0
8	— 45,4	497	15,1	16,5	11,4
12	— 45,6	748	19,4	19,9	9,95
25,5	— 45,8	1597	27,8	28,6	6,73
∞	— 45,86	∞	∞	∞	0

On voit que cette grandeur optique croît en valeur absolue avec la longueur d'onde.

En tenant compte de cette remarque, on peut écrire

(143) $$n^2(1-\alpha^2) = -\frac{C\,\lambda'^2 \,.\, \lambda^2}{\lambda^2+\lambda'^2} \qquad 2\,n^2\,\alpha = \frac{C\,\lambda'\,\lambda^3}{\lambda^2+\lambda'^2}$$

ou encore

(144) $$-\frac{\lambda}{\lambda'} = \frac{2\,\alpha}{1-\alpha^2} \qquad \frac{\lambda\sqrt{C\,\lambda'}}{\sqrt[4]{\lambda^2+\lambda'^2}} = \sqrt{1-\alpha'}$$

Si l'on introduit (voir p. 63) l'azimut principal ψ et l'angle d'incidence principal φ par les formules suivantes

(145) $$\alpha = \operatorname{tg} 2\,\psi \quad \text{et} \quad n\sqrt{1+\alpha^2} = \operatorname{tg}\,\varphi$$

qui découlent des formules (132) et (133), on trouve

(1) Goldhammer, p. 96, cité p 31.

(146) $$-\frac{\lambda}{\lambda'} = \text{tg}\, 4\,\psi \qquad \frac{\lambda\sqrt{C\lambda'}}{\sqrt[4]{\lambda^2+\lambda'^2}} = \text{tg}\,\varphi$$

Si $\lambda'^2 << \lambda^2$ les formules (143) et (144) deviennent

(147) $$n^2(1-\alpha^2) = -c\lambda'^2 \qquad 2n^2\alpha = C\lambda'\lambda$$

(148) $$-\frac{\lambda}{\lambda'} = \frac{2\alpha}{1-\alpha^2} \qquad \sqrt{c\lambda'\lambda} = n\sqrt{1+\alpha^2}$$

Si la longueur d'onde croît toujours, $\frac{\lambda'}{\lambda}$ tend vers O, et le carré du coefficient d'absorption α^2 tend vers 1 Donc la formule (145) devient

(149) $$n\sqrt{1+\alpha^2} = n\sqrt{2} = \text{tg}\,\varphi$$

On trouve ainsi à la limite

$$\psi = 22°30' \quad \text{et} \quad \varphi = 90°$$

ce qui, du reste, a été confirmé par l'expérience.

Pour les longueurs d'onde très grandes, on aura donc

(150) $$\alpha = 1 \quad \text{et} \quad n = \sqrt{\frac{1}{2}C\lambda'\lambda}$$

En remplaçant λ par sa valeur $c\tau$, τ étant la période du champ incident

(151) $$n = \sqrt{\frac{c}{2}C\lambda'\tau}$$

En remplaçant C et λ' par leur valeur (142)

(152) $$n = \sqrt{\frac{Ne^2}{h}\tau}$$

D'autre part, la théorie de Maxwell (1) nous enseigne que la constante optique $n^2\alpha$ peut s'exprimer en fonction de la conductivité ohmique σ et de la période τ du champ incident

(153) $$\sigma\tau = n^2\alpha \backsim n^2$$

d'où

(154) $$n = \sqrt{\sigma\tau}$$

(1) Voir par exemple · Wood, *Optique physique*, t. II. p 145

Des deux formules (154) et (151) il résulte immédiatement que

$$\sigma = \frac{c}{2} C \lambda' = \frac{N e^2}{h} \tag{155}$$

Si l'on calcule la conductivité ohmique au moyen des valeurs de C et λ' données par les mesures de l'azimut principal et de l'angle d'incidence principal, et qu'on les compare aux mesures directes de la conductivité, on trouve d'après Falkenhagen (*l c* p 158) les valeurs suivantes ·

	Argent	Or	Cuivre	Platine	Iridium
$\sigma\ 10^{-17}$ calculé..	1.4	2.5	1 0	0.12	0.13
$\sigma\ 10^{-17}$ observé..	5 7	4.2	5.3	0 85	1.7

On voit que la valeur calculée reste toujours en dessous de la valeur observée.

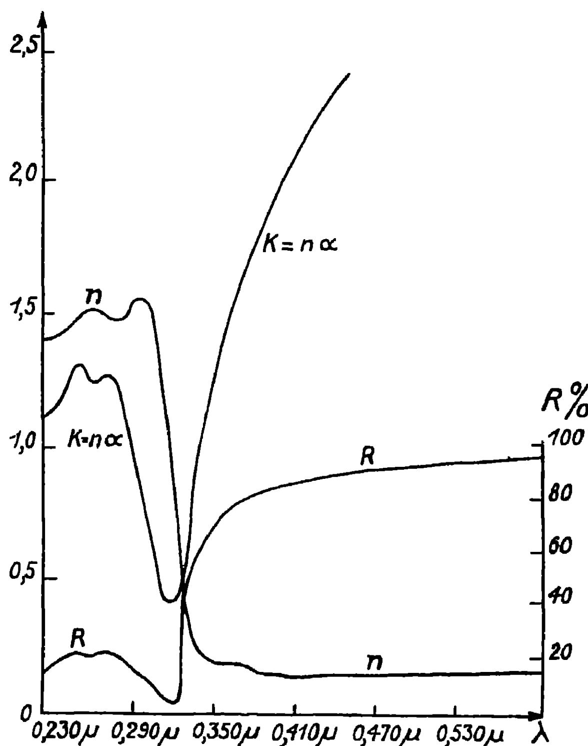


Fig 35

Toutefois Meier (1) a montré que pour le mercure la concordance était très

(1) W. Meier, *Ann Phys*, **31**, 1017, 1910

bonne. Il trouve pour la valeur calculée d'après les mesures optiques $9{,}4 \cdot 10^{15}$ u. e. s, alors que la valeur de σ mesurée directement est $9{,}56 \cdot 10^{15}$

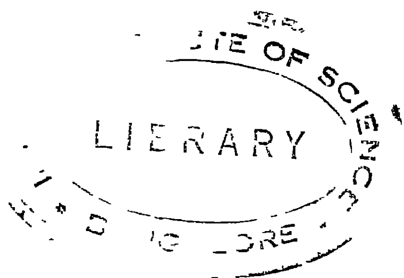
Nous donnons ci-dessous, d'après les travaux de Minor (1) pour le cas de l'argent, des courbes de l'indice, du coefficient d'extinction et du pouvoir réfléchissant en fonction de la longueur d'onde.

Dans le domaine du visible et de l'ultra-violet, il ne suffit plus de considérer uniquement les électrons libres (courant de conduction), il faut encore tenir compte des électrons liés (courant de déplacement).

En complétant la formule (143) et en tenant compte de l'action de ces électrons, Meier est parvenu à rendre compte d'une manière suffisante de la dispersion dans les métaux.

***

En terminant, nous tenons à remercier de sa collaboration notre collègue M. M. Nuyens, avec qui nous avons souvent discuté les questions théoriques traitées dans cet exposé.



(1) R Minor, *Ann. de Phys*, **10**, 581, 1903. Extrait de Goldhammer, cité, p 31

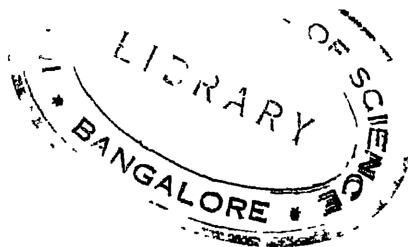


TABLE DES MATIÈRES

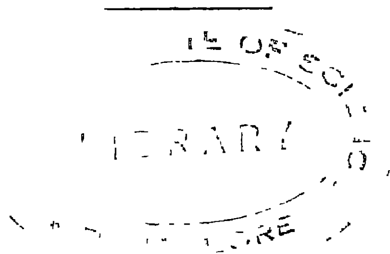
CHAPITRE PREMIER

CHAPITRE II

CHAPITRE III

CHAPITRE IV

CHAPITRE V



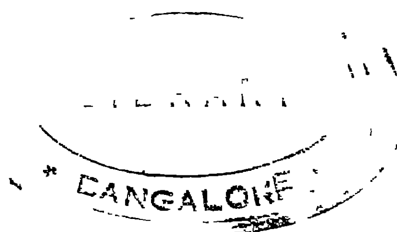


TABLE ALPHABÉTIQUE DES MATIÈRES ET DES NOMS D'AUTEURS CITÉS

J

K

L

M

S

T

U

V

W

X

Y

Z

Fontenay-aux-Roses. — 1928.
Imprimerie des *Presses Universitaires de France*. — Louis Bellenand — 1 095